QD
1
M33
v.14
1958
PCR

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS
L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY
AC
R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚ ,
Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, Á. KISS, J. PROSZT,
E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT
Z. CSŰRÖS

TOMUS 14.

AKADÉMIAI KIADÓ
BUDAPEST
1958

ACTA CHIM. HUNG.

INDEX

Acta Chim. Hung.

Tomus 14.

Gy. Almássy and I. Dezső : Separation of Copper from Other Metals by Paper Chromatography 249

Gy. Almássy, I. Dezső and T. Széll: Use of Oxy-nitro-chalcones in Microanalysis. Quick Direct Detection of Alkali Earth Metals ; Detection of Ca(II) in the Presence of Sr(II) and Ba(II) 241

M. Bán : Die Deutung der Lichtabsorption organischer Verbindungen auf Grund des Elektronengasmodells. Die Berechnung der Absorptionsbanden des Stilbens ... 299

D. Beke und Cs. Szántay : Synthese der Analoga des Salsolins 325

P. Benedek and L. Szepesy : Continuous Gas Chromatography, II. Investigation of Dynamic Adsorption on Fixed and Moving Carbon Beds 19

P. Benedek and L. Szepesy : Continuous Gas Chromatography, III. Investigations of Adsorption Equilibria of Acetylene-Carbon Dioxide Mixtures 31

P. Benedek, L. Szepesy and I. Szépe : Continuous Gas Chromatography, IV. Calculation of a Continuous Chromatographic Column for the Separation of Binary Mixtures 339

P. Benedek, L. Szepesy and I. Szépe : Continuous Gas Chromatography, V. Calculation of a Three-product Gas Chromatographic Column 353

P. Benedek, L. Szepesy and I. Szépe : Continuous Gas Chromatography, VI. Calculation of a Two-product Gas Chromatographic Column for Multicomponent Gaseous Feed 359

P. Benedek s. M. Freund 3

R. Bognár und M. Rákosi : Flavonoide, III. Eine Grundverbindung der »Leukoanthocyanidine«. Über die Darstellung und Struktur eines Flavan-3,4-diol-Racemats 369

R. Bognár and L. Somogyi : Oxidation of Sugar Alcohols by Chlorine, IV. Isolation of D-Mannose and D-Fructose from the Oxidation Mixture of D-Mannitol 407

L. J. Csányi : Über die Reaktion der Molybdat-Ionen und des Wasserstoffperoxyds, I. Über die Struktur von Peroxymolybdat-Ionen 69

L. J. Csányi : Über die Reaktion der Molybdat-Ionen und des Wasserstoffperoxyds, II. Die Reaktion zwischen Polymolybdat-Ionen und Wasserstoffperoxyd 79

L. J. Csányi : Über die Reaktion der Molybdat-Ionen und des Wasserstoffperoxyds, III. Bemerkungen zur Existenz der Tetraperoxydimolybdat-Ionen 269

L. J. Csányi : The Oxidation Potential of the Peroxyacids of Sulphur 275

J. Császár s. Á. Kiss 225

Z. Csűrös and J. Petró : Investigations on Catalysts, XVI. Autoxidation of Ascorbic Acid as a Function of pH Values in the Presence of Various Alkalies 95

Z. Csűrös and J. Petró : Investigations on Catalysts, XVII. Autoxidation of Ascorbic Acid as a Function of Temperature and Initial pH Values 381

I. Dezső s. Gy. Almássy : 241, 249

I. Dőry s. G. Zemplén 89
I. Fabricius s. L. Toldy 203
L. Farkas s. G. Zemplén 471
P. Fejes and G. Schay: Adsorption and Desorption of Nitrogen on Charcoal 439
M. Freund, P. Benedek, A. László and L. Szepesy: Continuous Gas Chromatography, I. Pure Acetylene Recovery from the End Gas of the Partial Oxidation of Methane 3
Á. Gerecs und M. Windholz: Synthesen aus Tetrahydrofurfurylalkohol, I. 333
Á. Gerecs und M. Windholz: Synthesen aus Tetrahydrofurfurylalkohol, II. 417
I. Géczy s. I. Rusznák 61
I. Halász and G. Schay: On the Problem of the Coincidence of Adsorption Isotherms in Absolute Representation 315
V. Hesp s. J. Varga 43, 125
T. Horváth, L. Toldy und L. Vargha: Synthese des Isonicotinsäurehydrazids 197
Chr. Ivanoff s. D. Ivanoff 163
D. Ivanoff, Chr. Ivanoff, N. Marécoff et Il. Ognianoff: Sur une méthode de dosage de l'huile essentielle des fleurs de la *Rosa Damascena* Mill. en vue de sa sélection .. 163
Gy. Josepovits: Über die Auswertung superponierter Polarogramme durch Messung der unter dem Grenzstrom liegenden Stromstärken 211
T. Kelen: Termaufspaltung in elektrostatischen Komplexen 255
Á. Kiss: Beiträge zur Lichtabsorption der Chelat-Komplexe, I. Theorie der Lichtabsorption 141
Á. Kiss, J. Császár und L. Lehotai: Beiträge zum Mechanismus der Lichtabsorption von Cyankomplexen 225
P. Kiss and T. Széll: Detection of Certain Steroids by Paper Chromatography on Lipophilic Paper 295
É. Kocsis s. J. Varga 125, 133
A. László s. M. Freund 3
L. Lehotai s. Á. Kiss 225
N. Marécoff s. D. Ivanoff 163
F. Nagy und G. Schay: Auflösungsgeschwindigkeit von Äthylen in verschiedenen wässerigen Suspensionen 421
Z. Nagy: Evaluating Procedures Employed in the Method of Successive Addition of the Spectral Analysis 107
J. Nyilasi und É. Vargha: Über den Kupferkomplex des Glykokolls 113
Il. Ognianoff s. D. Ivanoff 163
K. Oláh and G. Schay: Progress and Shape of Chromatographic Gas Fronts 453
J. Petró s. Z. Csűrös 95, 381
M. Rákosi s. R. Bognár 369
R. Rakusa s. G. Zemplén 471
M. Répási s. I. Rusznák 61
G. Rienäcker: Elektronenbindung in festen Katalysatoren und ihre Beziehung zu den katalytischen Eigenschaften 173
I. Rusznák, I. Géczy and M. Répási: Synthetic Linear Polymers, III. Preparation of Polyethyleneglycol Maleate Phthalate Methylmethacrylate Copolymers Setting at Room Temperature, and Investigation of Some of Their Properties 61
K. Sasvári und A. Zalai: Über die Erzeugung und thermische Behandlung des Katalysatorenträgers γ-Al_2O_3 237
G. Schay s. P. Fejes 439
G. Schay s. I. Halász 315
G. Schay s. F. Nagy 421
G. Schay s. K. Oláh 453
E. Schwimmer: Eine neue Methode zum mikrochemischen Nachweis des Fe^{3+}-Ions (Kurze Mitteilung) 311
L. Somogyi s. R. Bognár 407

Cs. Szántay s. D. Beke 325
I. Szebényi s. J. Varga 133
L. Szepesy s. P. Benedek 19, 31, 339, 353, 359
L. Szepesy s. M. Freund 3
T. Széll s. Gy. Almássy 241
T. Széll s. P. Kiss 295
I. Szépe s. P. Benedek 339, 353, 359
L. Toldy et I. Fabricius : Quelques nouvelles synthèses de la chlorpromazine 203
L. Toldy s. T. Horváth 197
J. Varga and V. Hesp : Desulphurisation of Gas Oil Distillates by Adsorption Method 43
J. Varga, V. Hesp and É. Kocsis : Thermal Stability of Sulphur Compounds of a Gas Oil Distillate from Nagylengyel 125
J. Varga, I. Szebényi and É. Kocsis : Catalytic Hydrogenation of the Sulphur Compounds of a Sulphur-containing Mineral Oil Distillate 133
É. Vargha s. J. Nyilasi 113
L. Vargha s. T. Horváth 197
Gy. Varsányi : Analytical Use of the Ultraviolet Absorption Spectra of Saturated Vapour Mixtures 397
M. Windholz s. Á. Gerecs 333, 417
A. Zalai s. K. Sasvári 237
G. Zemplén und I. Dőry : Untersuchung der Katalysator-Promotor-Wirkung bei der dehydrierenden Darstellung von Nitrilen 89
G. Zemplén, L. Farkas und R. Rakusa : Struktur und Synthese des Isocarthamidins 471

СОДЕРЖАНИЕ

Acta Chim. Hung. Tomus 14.

Дь. Альмашши и *И. Дежё:* Отделение меди от прочих металлов методом хроматографии на бумаге 249

Дь. Альмашши, И. Дежё и *Т. Селль:* Применение окси-нитро-халконов в микроаналитике. Быстрый, непосредственный метод обнаружения щёлочноземельных металлов; обнаружение Ca(II) при совместом присутствии Sr (II) и Ba (II) 241

М. Бан: Трактовка светопоглощения органических соединений на осоновании электрогазовой модели. Расчет полос спектра поглощения стилбена 299

Д. Беке и *Ч. Сантаи:* Синтез аналогов сальсолина 325

П. Бенедек и *Л. Сепеши:* Газовая хроматография непрерывного действия. II. Испытание динамической адсорпции на подвижном и неподвижном слоях угля 19

П. Бенедек и *Л. Сепеши:* Газовая хроматография непрерывного действия, III. Исследование адсорпционного равновесия смеси ацетилена и двуокиси углерода 31

П. Бенедек, Л. Сепеши и *И. Сепе:* Газовая хроматография непрерывного действия, IV. Расчет хроматографирующей колонны постоянного действия для разделения двухкомпонентной смеси 339

П. Бенедек, Л. Селеши и *И. Сепе:* Газовая хроматография непрерывного действия, V. Расчет газовой хроматографирующей колонны, дающей три продукта 353

П. Бенедек, Л. Сепеши и *И. Сепе:* Газовая хроматография непрерывного действия, VI. Расчет газовой хроматографирующей колонны, дающей два продукта, в случае подачи многокомпонентной газовой смеси 359

П. Бенедек см. *М. Фрайнд* 3

Р. Богнар и *М. Ракоши:* Флавоноиды, III. Одно из основных соединений «лейкоантоцианидинов». Получение и строение одного рацемата флаван-3,4-диола 369

Р. Богнар и *Л. Шомодьи:* Окисление сахарных спиртов хлором, IV. Изолирование D-маннозы и D-фруктозы из окислительной смеси D-маннита 407

Й. Варга, И. Себени и *Э. Кочиш:* Разложение серных соединений нефтянного дестиллата, содержащего большое количество серы, методом каталитического гидрирования 133

Й. Варга и *В. Хесп:* Обессеривание фракции газового масла методом адсорпции 43

Й. Варга, В. Хесп и *Э. Кочиш:* Термостабильность серосоединений дестиллата надьлендьелского газового масла 125

Л. Варга см. *Т. Хорват* 197

Э. Варга см. *Й. Нилаши* 113

Дь. Варшани: Использование ультрафиолетовых спектров поглощения насыщенных паровых смесей в аналитике 397

М. Виндхольц см. *А. Гереч* 333, 417

А. Гереч и *М. Виндхольц:* Синтезы из тетрагидрофурфурилного спирта, I. 333

А. Гереч и *М. Виндхольц:* Синтезы из тетрагидрофурфурилного спирта, II. 417

И. Гецuи см. *И. Руснак* 61

И. Дежё см. *Дь. Альмашии* 241, 249
И. Дэри см. *Г. Земплен* 89
А. Залаи см. *К. Шашвари* 237
Г. Земплен и *И. Дэри:* Изучение действия промотёров катализатора при дегидратационном получении нитрилей 89
†Г. Земплен, Л. Фаркаш и *Р. Ракуша:* Строение и синтез изокартамидина 471
Д. Иванов, Хр. Иванов, Н. Мареков и *Ил. Огнианов:* Методля определения эфирного масла в цветках Rosa Damascena Mill., с особым вниманием на селекцию 163
Хр. Иванов см. *Д. Иванов* 163
Дь. Йосепович: Об оценке наложенных полярограмм на основании измерения нижепредельной силы тока 211
Т. Келен: Расщепление термов в электростатических комплексах 255
А. Кишш: Данные о светопоглощении комплексов хелата, I. Теория светопоглощения 141
А. Кишш, Й. Часар и *Л. Лехотаи:* Данные к механизму светопоглощения циановых комплексов 225
П. Кишш и *Т. Селль:* Открытие нескольких стероидов бумажной хроматографией на липофильной бумаге 295
Э. Кочиш см. *Й. Варга* 125, 133
А. Ласло см. *м. Фрайнд* 3
Л. Лехотаи см. *А. Кишш* 225
Н. Мареков см. *Д. Иванов* 163
З. Надь: Приемы оценки, применяемые при методе ступенчатой добавки в спектральном анализе 107
Ф. Надь и *Г. Шай:* Скорость растворения этилена в водных суспенсиях различных веществ 421
Й. Ньилаши и *Э. Варга:* О медном комплексе гликокола 113
Ил. Огнианов см. *Д. Иванов* 163
К. Олах и *Г. Шай:* Продвижение и форма фронтов при газовой хроматографии 453
Й. Петро см. *З. Чюрёш* 95, 381
М. Ракоши см. *Р. Богнар* 369
Р. Ракуша см. *Г. Земплен* 471
М. Рераши см. *И. Руснак* 61
Г. Ринекер: Электронная связь в твердых катализаторах и ее отношение к каталитическим свойствам 173
И. Руснак, И. Геци и *М. Репаши:* Синтетические линейные полимеры, III. Получение сополимеры состоящий из этиленового гликоля полиэфира малеатного-фталового кислоты-метилметакрилата 61
Ч. Сантаи см. *Д. Беке* 325
И. Себени см. *Й. Варга* 133
Т. Селль см. *Дь. Альмашии* 241
Т. Селль см. *П. Кишш* 295
И. Сепе см. *П. Бенедек* 339, 353, 359
Л. Сепеши см. *П. Бенедек* 19, 31, 339, 353, 359
Л. Сепеши см. *М. Фрайнд* 3
Л. Толди и *И. Фабрициуш:* Несколько новых синтезов хлоропромазина 203
Л. Толди см. *Г. Хорват* 197
И. Фабрициуш см. *Л. Толди* 203
Л. Фаркаш см. *Г. Земплен* 471
П. Фейеш и *Г. Шай:* Адсорпция и десорпция азота на активном угле 439
М. Фрайнд, П. Бенедек, А. Ласло и *Л. Сепеши:* Газовая хроматография непрерывного действия, I. Извлечение чистово ацетилена из конечного газа неполного окисления метана 3
И. Халас и *Г. Шай:* Вопрос общего хода абсолютных изотерм 315

В. Хесп см. *Й. Варга* ... 43, 125

Т. Хорват, Л. Толди и *Л. Варга:* Синтез гидразида изоникотиновой кислоты ... 197

Л. Й. Чаньи: О реакции ионов молибдената и перекиси водорода, I. Строение ионов пероксимолибдената ... 69

Л. Й. Чаньи: О реакции ионов молибдената и перекиси водорода, II. Реакция ионов полимолибдената и перекиси водорода ... 79

Л. Й. Чаньи: О реакции ионов молибдената и перекиси водорода, III. Замечания к существованию ионов тетраперокси-димолибдената ... 269

Л. Й. Чаньи: Окислительный потенциал пероксикислот серы ... 275

Й. Часар см. *А. Кишш* ... 225

З. Чюрёш и *Й. Петро:* Исследования с катализаторами, XVI. Самоокисление аскорбиновой кислоты в зависимости от исходной величины pH, под действием различных щелочей ... 95

З. Чюрёш и *Й. Петро:* Исследования с катализаторами, XVII. Самоокисление аскорбиновой кислоты в зависимости от температуры и исходной величины pH ... 381

Г. Шай см. *Ф. Надь* ... 421

Г. Шай см. *К. Олах* ... 453

Г. Шай см. *П. Фейеш* ... 439

Г. Шай см. *И. Халас* ... 315

К. Шашвари и *А. Залаи:* О приготовлении и термической обработке носителя катализаторов γ-Al_2O_3 ... 237

Л. Шомодьи см. *Р. Богнар* ... 407

Э. Швиммер: Новый метод для микрохимического обнаружения Fe^{3+} (краткое сообщение) ... 311

CONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY, I.

PURE ACETYLENE RECOVERY FROM THE END GAS OF THE PARTIAL OXIDATION OF METHANE

M. Freund, P. Benedek, A. László and L. Szepesy

(Institute for Research of Mineral Oils and Natural Gas, Budapest—Veszprém)

Received August 13, 1955*

In the separation of industrial gases, a new process has recently been developed, *viz.* the continuous gas chromatography (hypersorption). This method is employed mainly for the recovery of components of small concentration from multicomponent gaseous mixtures. Literature and patent data show that the process is competitive with any of the classical methods from an economic viewpoint. After realisation of the partial oxidation of methane in this Institute, the technology of continuous gas chromatography was developed for the resolution of oxidation gases and the production of pure acetylene.

As it is known, the end gas of partial oxidation contains, beside 6—8% of acetylene, 4—6% of carbon dioxide, the same quantity of methane, about 25% of carbon monoxide and 50% of hydrogen. The gaseous mixture is saturated with steam at about 30° C, depending on operational conditions. The aim was to recover from the gaseous mixture pure acetylene suitable for further organic purposes, on the one hand, and to produce acetylene-free synthesis gas, on the other. As available literature data were insufficient to render the design of a continuous gas chromatography unit possible, physico-chemical measurements and laboratory experiments had to be carried out, on the basis of which a pilot plant was erected to develop the principles for the design of equipment on an industrial scale, to establish optimal working conditions, and to obtain characteristic parameters. In the course of solving the above-disclosed problem, *viz.* the production of pure acetylene from the end gas of partial oxidation, some statements have been made which are of general validity for the process of continuous gas chromatography. In connection with this technique, all problems of importance for engineering design and operation have been cleared.

Technical description of the continuous chromatographic unit

The chromatographic equipment consists of the *column* proper and of the *gas lift* section connected to it. The column is filled with activated carbon, which, owing to its own weight, moves downwards at a velocity regulated by an adequate device. Activated carbon leaving the column bottom reaches the gas-lift section and is again delivered to the top of the column by pneumatic transport. Carbon is thus in constant circulation in the equipment. The lower and upper sections of the column consist of shell and tube heat exchangers. In the lower heat exchanger, *i. e.* the desorber, heated by Dowtherm, the total quantity of adsorbed gas is desorbed from activated carbon. The upper heat exchanger, *i. e.* the cooler, is used to cool the hot activated carbon transported to the top of the column. Between two heat exchangers there is the separation section proper, where the adsorption and chromatographic processes take place.

---

* Presented June 14, 1957 by M. Freund.

Variations of continuous adsorption and chromatographic processes for the recovery of acetylene

1. Several experimental data have been published by Berg, covering resolution of the *partial oxidation end gas* by moving bed adsorption process [1, 2]. The essential features of the process are the following :

From the PO end gases, which are fed countercurrent to the carbon bed moving downwards, the total quantity of acetylene and part of carbon dioxide corresponding to equilibrium relations are adsorbed. In the desorption section of the equipment all adsorbed gas emerges, and may be withdrawn as bottom product. A fraction consisting of 82,8% by volume of acetylene, 16,2% by volume of carbon dioxide, and 1% by volume of lighter components can thus be obtained. Pure acetylene is recovered from the concentrated acetylene—carbon dioxide mixture in a subsequent stage, by absorption rectification. In the above process, the hypersorption column worked on the whole as a continuous adsorber, no reflux being supplied. This conception is justified by the fact that carbon dioxide and acetylene are of considerably higher adsorbability than the other PO gas components, *viz.* methane, carbon monoxide and hydrogen.

The separation of acetylene and carbon dioxide cannot be brought about by simple adsorption, but sharp separation can be achieved by rectification. The countercurrent phase exchange can be carried out by returning part of the desorbed gas into the separation section as a "reflux". In the course of our theoretical and experimental investigations it has been stated that there exist neither theoretical nor practical obstacles to the direct recovery of pure acetylene from the PO end gases by chromatography with activated carbon. The second step of the combined process, absorption, may therefore be eliminated.

2. The resolution of *concentrated acetylene—carbon dioxide mixture* is of theoretical importance only, but the separation of a binary mixture is simpler and may be studied easier than that of a multicomponent feed.

The acetylene—carbon dioxide mixture to be resolved is introduced at the middle of the chromatographic column, pure carbon dioxide emerges overhead, this being the component of lesser adsorbability, and pure acetylene, the more strongly adsorbed component, may be withdrawn at the bottom of the column if part of the bottom product is returned to the column as a reflux. Working of the chromatographic column can be explained by the laws of chromatography. Carbon dioxide, the component of lesser adsorbability, is displaced from the adsorbed phase moving downwards by the acetylene content of the gas flowing upwards. Owing to the movement of the carbon bed, the working zone does not advance in the direction of the gas stream, but remains stationary at a given height of the column. The working zone is to be found between the dead zone on top, containing pure carbon dioxide, and the dead zone at the bottom of the column, containing pure acetylene only. The resolution thus carried out is actually *continuous displacement chromatography.*

The separation process taking place in the chromatographic column is similar to the distillation process in a packed column. Between the adsorbed substance on the activated carbon bed moving downwards and the gas flowing upwards as a reflux, counter-current phase exchange takes place, as a result of which the adsorbed phase is enriched with acetylene which can be recovered in a pure state, desorbed at the bottom of the column. Similar to distillation processes, the number of theoretical plates must be determined in order to characterize the separation. As in the case of distillation, the feed is introduced at the theoretical plate on which the gas composition is identical with that of the feed gas. Formally, the concept of reflux and reflux ratio is identical with that used in distillation calculations. The only difference is that the number of moles adsorbed on the activated carbon passing through a certain cross-section of the column in unit time depends on the carbon velocity, as a result of which in the case of constant feeding and withdrawal the reflux ratio increases with increasing carbon velocity. It can be seen from the foregoing that continuous chromatography on moving carbon bed forms an analogy to rectification as a process.

3. Separation of carbon dioxide and acetylene can be carried out by continuous chromatography even if there are *inert components* in the gaseous mixture as regards adsorption. This is the case with the end gas obtained by partial oxidation of methane. If the aim is to recover pure acetylene and pure carbon dioxide as products, carbon dioxide and acetylene must be separated first from the inert gases. This separation can be carried out in the upper section of the chromatographic column, the so-called adsorption section, where continuous adsorption takes place and the total quantities of carbon dioxide and acetylene are retained. The adsorbed quantities of the other components may by neglected. Thus acetylene and carbon dioxide are fed to the actual chromatographic column in the adsorbed phase on activated carbon, the composition

of the adsorbed phase corresponding to the mole ratio acetylene—carbon dioxide in the feed gas. The feed will be introduced at the height of the column where the mole ratio acetylene—carbon dioxide of the adsorbed phase is the same as that of the gas to be resolved. In order to achieve the resolution of the carbon dioxide—acetylene mixture, fresh activated carbon moves in the upper section, which is above the feed point in the chromatographic column. This carbon feed connects the separate activated carbon stream progressing in the adsorber at the feed point. The two separate carbon streams may be realised in one column of suitable inner construction. The separation process taking place in the chromatographic section, as well as the calculation of this section is the same as in the 2nd variation, the difference being, on the one hand, that feeding is carried out not in the gas phase, but in the adsorbed phase, and, on the other hand, that the activated carbon quantity passing the lower part of the chromatographic column is larger than the carbon quantity moving in the upper part.

Applying this technique, *i. e.* by combination of *continuous adsorption and chromatography*, it is possible to obtain three products from PO gas :

a) synthesis gas, free from carbon dioxide and acetylene,
b) pure carbon dioxide, as overhead product of the chromatographic column, and
c) pure acetylene, as bottom product of the chromatographic column.

4. In processing PO end gases, it is not necessary to recover three products, if the synthesis gas serves the purpose of *ammonia production* (where carbon monoxide is converted and carbon dioxide scrubbed from the gaseous mixture) because carbon dioxide may then *remain in the synthesis gas*. In this case a single stream of activated carbon may be applied in the chromatographic unit, which first passes through the "adsorption" section, and thereupon through the chromatographic section. The gaseous mixture to be resolved is charged at the bottom of the adsorption section. The gas passes countercurrent to the activated carbon moving downwards and leaves at the top of the adsorption section. This so-called overhead product does not contain any acetylene, if the carbon velocity is adequately set. In the adsorption section, however, part of carbon dioxide, corresponding to the adsorption equilibrium, is retained beside acetylene, and reaches the chromatographic section in adsorbed state. As a result of the counter-current phase exchange disclosed above, the acetylene concentration increases when moving downwards, and practically pure acetylene is present at the bottom of the column. Carbon dioxide displaced from the adsorbed phase, together with acetylene, flows upwards into the adsorption section.

Since the total quantity of carbon dioxide introduced is disengaged as overhead product at the top of the adsorption section together with inert gases, and there is no acetylene in the overhead product, not only adsorption takes place in the adsorption section, as is the case in the previous variation, but also chromatography, and it is the adsorption section which, to a certain extent, plays the role of the upper section of the chromatographic column in the previous variation. The process in the so-called adsorption section is therefore *frontal chromatography*, whereas in the chromatographic section *displacement chromatography* takes place, and finally two products are obtained :

a) inert gas as overhead product at the top of the adsorption section, containing also the total introduced quantity of carbon dioxide

b) pure acetylene as bottom product at the lower end of the chromatographic section.

The schemes of the above disclosed variations are shown in Fig. 1.

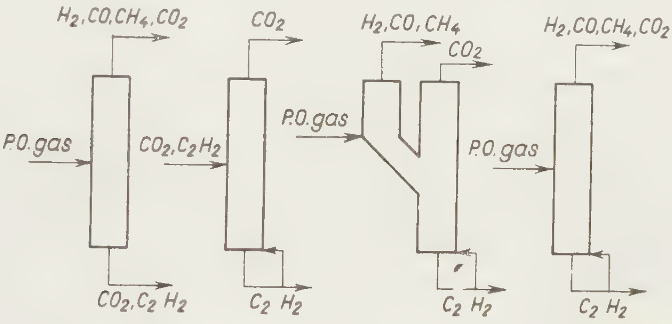


Fig. 1. Variations of the separation of PO gas

Description of laboratory equipment

For the purpose of investigating continuous gas chromatography, a semi-continuous laboratory equipment was constructed, in which the transport of activated carbon was not carried out pneumatically but batchwise and manually. Assembling of the equipment is shown in Fig. 2. The upper container has a capacity of about 5 litres ; it contains therefore 2,5 kg of carbon. The container is supplied with 1 in. stuffing box one-way cocks, both in its upper and lower part, through which carbon may pass without obstacle. This quantity of activated carbon is sufficient for an operation of 100—120 minutes. The movement of the carbon bed may be observed through a window below the carbon container.

From the carbon container, carbon reaches the actual *separation system.* This consists of four connected elements ; such a constructional element is also shown in Fig. 2 (right side).

An element of the column consists of a brass tube of 25 mm diameter and 0,5 m length, which connects the other parts of the column with flange (1). The individual parts are supplied with separate jackets (8). The tube endings (6) serve for introducing and withdrawing cooling water, and 7 is the point where a thermometer is fixed to control the temperature of cooling water. At stub (5), the temperature of the carbon bed may be determined with a mercury thermometer. At part (2), the withdrawal and feeding of gas takes place. The internal construction of this element makes it possible not to carry out the withdrawal and introduction of gas directly from, or to the carbon bed. Thus no carbon dust or carbon particles can reach the tubing during withdrawal, and feeding is carried out in continuous distribution through the whole periphery [withdrawal or introduction of the gas is brought about at tube endings (3)].

There is a 6 cm diameter glass cylinder with thick walls below the fourth element from the top. The cylinder is fitted between the flanges and also serves the purpose of observing the movement of carbon.

The fifth element is of the same size as the elements above it, but it is supplied with an electric heater instead of a cooling jacket. A maximum carbon temperature of 400° C can be reached by means of the 10 A heater regulated with a toroid transformer. At the lower feed stub definite steam quantities can be introduced to the carbon.

Below this element, there is the *mechanical carbon feeder device.* The carbon transport can be carried out as follows. The vertical column containing activated carbon is closed by a horizontally placed sieve which can be moved horizontally. A suitable mesh size of sieve was chosen to retain the carbon particles as long as the sieve is at rest. When however the sieve is being knocked, carbon particles drop through the sieve. Knocking is effected by an adequate mechanical device, and it has been stated that up to 110—120 knocks per minute the quantity

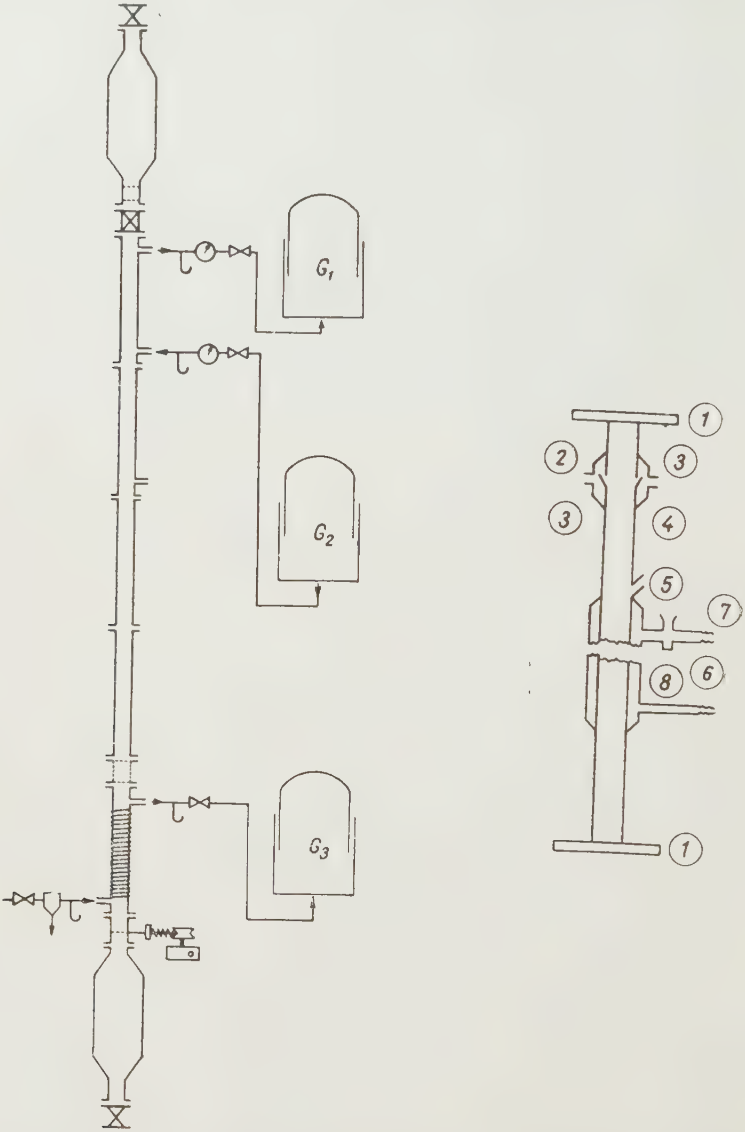


Fig. 2. Schematic diagram of a semi-continuous laboratory unit and of a laboratory column element (right side), size of latter 1 : 5

of dropping carbon is direct proportional to the frequency of knocking. Below the mechanical carbon feeder device there is only the lower carbon container, which is of the same size as the upper one, and can also be heated.

The equipment is operated as follows : — The column is filled with activated carbon through the upper carbon container in such a way that the container should also be full. The desorption section is heated to the desired degree, which in our case is about 250° C. Both the mechanical carbon feeder device and the lower container are maintained at the same temperature. Carbon transport is started, steam introduction is set at a suitable quantity by means of a mercury manometer (approximately 300—400 cu. cm, 1 atmosphere, 120° C overheated steam per minute) and feeding is begun. Feeding is carried out from gasometer (G_2) through flow meter (G_0), and is regulated by means of a needle valve.

Great many experiments have been made in this unit.

Data obtained in one of the longer runs are given in Table I. The material balance covers a period of 65 minutes at a carbon velocity of 22 g per minute.

Table I shows that pure acetylene was recovered as bottom product, but the overhead product contained traces of acetylene. Acetylene-free overhead product could also be obtained by directing the separation process in a suitable manner, but in this case the acetylene concentration amounted to only 90% in the bottom product, *i. e.* carbon dioxide was also present. This proved that the length of the separation section of the unit was not large enough to achieve the resolution of the mixture acetylene—carbon dioxide to the desired extent. Laboratory measurements supply, however, adequate basis for a more accurate determination of the height of the separation section in the pilot plant.

Table I

Components	Feed gas		Overhead prod.		Bottom product		Total product	
	%	lit.	%	lit.	%	lit.	%	lit.
Acetylene	8,4	17,4	1,2	2,3	100	14,8	—	17,1
Carbon dioxide	5,5	10,8	5,7	10,8	—	—	—	10,8
Other	86,1	175,2	93,1	176,4	—	—	—	176,4
	100,0	203,4	100,0	189,5	100	14,8	—	204,3

Pilot plant unit

The continuous gas chromatography pilot plant was designed on the basis of experiments conducted in the above-described laboratory equipment and results obtained in other laboratory measurements. The pilot plant represented a more than hundredfold increase in size, as referred to the laboratory equipment. The flow sheet of the pilot plant is shown in Fig. 3.

The gas to be processed, the composition of which was different in each run according to the purpose of the experiment, was mixed in a gasometer of 200 cu. m. capacity from where it was fed into the adsorption section of the chromatographic column by means of compressors through a buffer container at controlled pressure. The feed gas passed through the *adsorption section* countercurrent to activated carbon moving downwards, whereby the total quantity

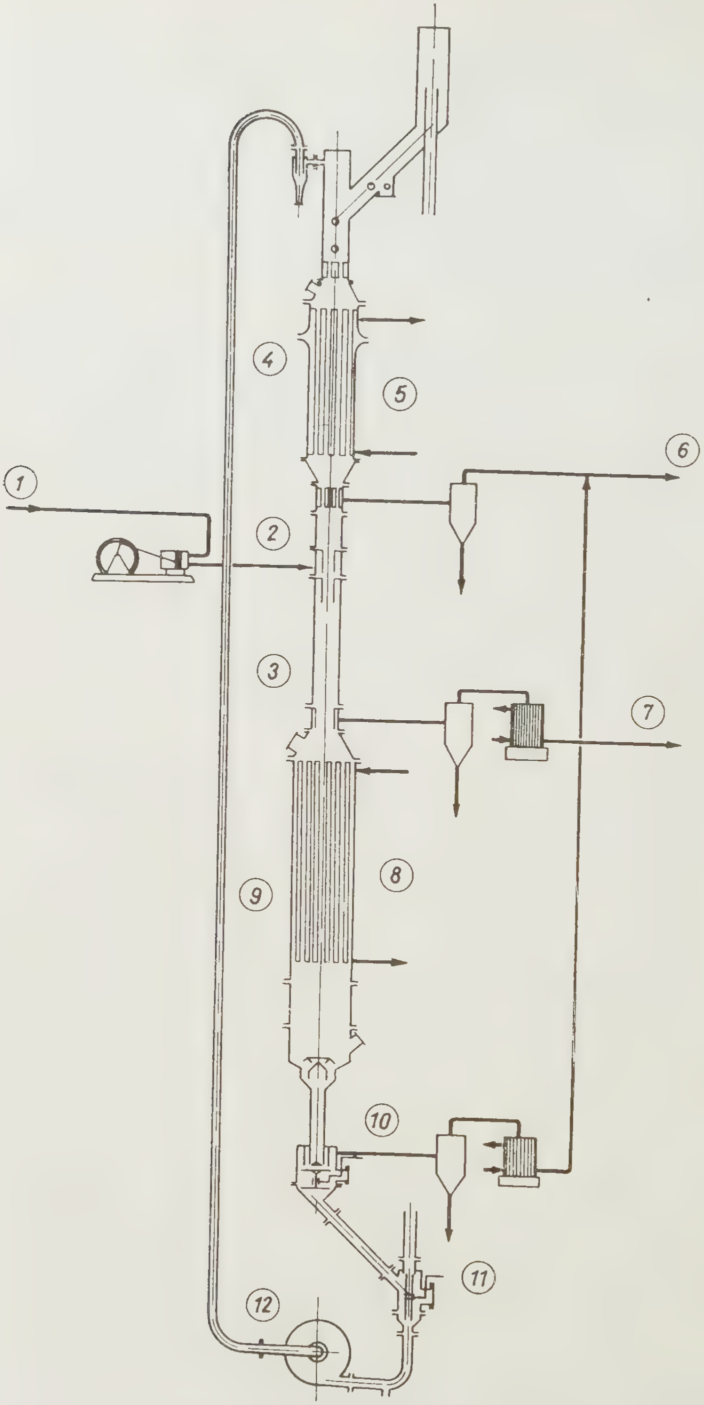


Fig. 3. Pilot plant unit

1. Feed gas, 2. adsorption section, 3. rectification section, 4. cooler, 5. cooling water, 6. head product, 7. bottom product, 8. Dowtherm, 9. stripping section, 10. purge gas, 11. feeder, 12. ventilator

of acetylene and part of carbon dioxide were adsorbed. Acetylene-free gas leaving the adsorption section was withdrawn as an overhead product at the top of the adsorption section and introduced into the gasometer through a cyclone. Activated carbon leaving the adsorption section contained beside acetylene also carbon dioxide in an adsorbed state. This was released as a result of the countercurrent phase exchange in the so-called *rectification section* below the feed, and only pure acetylene reached the stripping section in adsorbed state.

Below the rectification section in the *desorption section* with Dowtherm heating, activated carbon was heated by Dowtherm to 280° C, and acetylene desorption was rendered complete by direct steam injection below the desorber. Part of the desorbed acetylene was withdrawn at the lower end of the rectification section as bottom product, while part of it was returned as a reflux to the rectification section. Bottom gas reached the gasometer passing through a cyclone and a cooler, for the purpose of steam condensation. Hot activated carbon leaving the desorber entered the gas lift section and reached the top of the column by blowing part of the overhead product gas (lift gas), *i. e.* by pneumatic transport.

Activated carbon leaving the desorber contained water vapour in an adsorbed state. Since wetting of activated carbon interferes with carbon circulation in the lift section, part of the lift gas was passed upwards through the lower sealing leg connecting the chromatographic section and the gas lift section. This so-called purge gas (used for drying activated carbon), was united after leaving the cyclone and the cooler with the overhead product. Hot activated carbon transported pneumatically to the top of the column passed a shell and tube cooler, where its temperature was decreased to 25—30° C, then reached the adsorption section at this temperature. The gas required for pneumatic transportation was circulated by a blower inserted into the system, which passed the gas quantity necessary for the transport through a cyclone located at the top of the column.

Dowtherm was boiled in a generator-gas heated boiler with vertical tube, and used for heating the desorption section. Dowtherm vapour entered the top of the heater section, left the bottom of the heater section upon condensation, and returned to the boiler as a result of level differences. The steam used for desorption was produced in an electrically heated evaporator supplied with regulated electrical heating, and was directly charged to the activated carbon bed at the bottom of the desorption section, through a droplet separator.

The actual chromatographic unit was placed in a tower with iron framework, 30 m × 2,70 m × 2,70 m. The separation column fitted in the iron framework consisted of the chromatographic column and the connected pneumatic transportation system. The cylindrical carbon container of 1 cu. m capacity, for storing carbon reserves, was also placed inside the iron framework. The chromatographic column comprised of four sections. The uppermost section was the shell and tube heat exchanger, where activated carbon moved in the tubes and water passed countercurrent among them. The cooler of 3,5 m length contained 1″ tubes. Below the cooler section there was the adsorption section, a tube of 1,2 m length and 25 cm diameter. Gas was introduced through a tray fitted at the bottom of the adsorption section. Withdrawal of the product was also effected from inserted disengaging trays,* in order to avoid direct feeding to, or withdrawal from, the carbon bed. The so-called rectification section below the feed point was a 3.5 m long tube of 20 cm diameter. The Dowtherm-heated desorption section contained also 1 in. tubes ; its length was 4,5 m.

The bottom of the column and the gas lift section were connected by a 100 mm diameter tube, which served as a sealing leg for the isolation of the gas systems of the column and of the lift line. In order to ensure uniform carbon movement, a baffle was inserted above the narrowing. This sealing section accommodated the central valve, by means of which the movement of the activated carbon may be stopped when the system is filled up. Purge gas was withdrawn from the gas volume of the central valve. Activated carbon moving downwards from the column arrived into the feeder of the gas lift section. The feeding cross section of the lift line can be altered by means of a tube fitted into the feeder and may be moved upwards and downwards from outside. There is thus a possibility of regulating carbon velocities. Activated carbon entered the gas lift through a circular cross section, and reached the top of the column by pneumatic transportation through a 70 mm diameter transport tube. The top of the gas lift section was an impactless separator, designed so as to prevent the transported carbon from knocking against the tube wall, in order to avoid attrition losses. Losing its velocity in the separator, activated carbon drops and reaches the column head through the upper connecting tube, thus maintaining constant circulation in the system. Part of the pneumatic transport system was also the tubing for returning the lift gas freed from carbon dust. This tubing was connected to the exhaust stub of the ventilator.

---

* Tube narrowings were inserted into the hypersorption column at the feeding and withdrawal points. The space between the narrowing and the column did not contain any carbon. This structural element is called here a "tray".

Carbon velocity was measured at the top of the column. In the column head there were also sound signallers for carbon level control.

Table II contains the material balance of the pilot plant at a pressure of 1,5 atm. and a carbon velocity of 210 kg per hour.

Table II

Component	Feed gas		Bottom product		Overhead product	
	cu. m. (NPT) per hr	Vol. per cent	cu.m. (NPT) per hr	Vol. per cent	cu. m. (NPT) per hr	Vol. per cent
Hydrogen	18,90	63,30	—	—	18,90	68,04
Carbon monoxide	7,64	25,50	—	—	7,64	27,50
Carbon dioxide	1,26	4,20	0,02	0,90	1,24	4,46
Acetylene	2,10	7,00	2,10	99,10	—	traces
	29,90	100,00	2,12	100,00	27,78	100,00

Investigation of technical parameters in pilot plant

1. *Capacity of the unit*

The *capacity of the unit* was investigated at three different pressures, under otherwise identical conditions. Carbon circulation in the unit amounted to about 215 kg/hr during the experiments. The maximum capacity which could be achieved at an acetylene content of 6,5% was as follows :

At a pressure of 1,1 atm. 20,5 cu. m (NPT) per hour
1,3 atm. 26,5 cu. m (NPT) per hour
1,5 atm. 33,1 cu. m (NPT) per hour

The highest quantity of feed at which acetylene-free overhead product could be obtained is called maximum capacity corresponding to a given operating pressure.

Data obtained in a capacity experiment series carried out at 1,5 atm. are as follows :

Feed gas cu.m. (NPT) per hr	C_2H_2		C_2H_2 in overhead product	Carbon load cu.m. (NPT) per hr
	per cent	cu.m (NPT) per hr		
28,0	6,6	1,85	traces	8,6
30,0	6,6	1,98	,,	9,2
30,8	6,4	1,97	,,	9,1
33,6	6,4	2,15	,,	10,0
35,0	6,4	2,24	,,	10,4
36,2	6,4	2,31	breakthrough	10,8

Breakthrough of acetylene into the overhead product was detected with Ilosvay reagent.

Investigations covering the capacity of the unit therefore show that

a) under otherwise identical conditions capacity increases within certain limits closely linearly with the operational pressure applied. This is a natural consequence of the fact that in the investigated range the adsorption isotherm of acetylene is practically a linear function of the partial pressure,

b) acetylene adsorbed by unit weight of activated carbon, as compared with the isotherm value of corresponding partial pressure, amounted to about 60%, independent of the applied pressure.

This phenomenon is due to the fact that, on the one hand, activated carbon in the adsorption section must retain, beside the fed acetylene, also the acetylene flowing upwards from the rectification section, and, on the other, carbon dioxide adsorption decreases acetylene adsorption capacity, and also carbon capacity decreases, due to rise in temperature caused by the heat of adsorption.

These two rules, which in spite of their theoretical explanations are only empirical ones, may be used as preliminaries to the dimensioning of a continuous gas chromatography unit for the processing of PO gas.

2. *Desorption*

Desorption conditions were thoroughly investigated in the pilot plant. In the experiments at pressures of 1,1 and 1,3 atm., adequate acetylene desorption could be ensured by heating activated carbon to 270—280° C. At a pressure of 1,5 atm. total desorption could not be brought about even at 300° C, and adsorbed acetylene remained on activated carbon. In order to complete desorption, steam was injected at the bottom of the desorption section. According to the experiments, the quantity of steam necessary for achieving complete desorption amounted to 0,6—0,7% by weight, referred to activated carbon, and the desorption temperature was 280° C.

In the case of stripping, adsorbed acetylene was displaced by steam, and it is the steam that must be removed from activated carbon in the heating section. According to the adsorption equilibrium of water vapour, adsorbed water vapour remains on activated carbon even at the above temperature. This decreases carbon activity, on one hand, and may cause troubles in carbon transportation, on the other. As can be seen from data reported in literature, drying of activated carbon is carried out in the cooler on top of the column by passing part of the overhead gas. It was thought advisable to carry out dehydration immediately below the desorption section, the temperature of activated carbon being still higher there, and relatively smaller quantity of gas being required to reach more efficient desorption. Part of the recirculated lift gas was passed through the connecting tube between the desorption section and the gas lift section, ensuring, beside the above-mentioned dehydration, to maintain proper pressure conditions at the lower part of the column and to prevent the downward flow of stripping steam. Under these circumstances it was attained that the water content of activated carbon reaching the adsorption section did not exceed 1%.

3. *Temperature distribution*

Temperature distribution of the chromatographic column can be seen in Fig. 4. This is not a specific feature of the process, it characterizes only this pilot plant, its extern cooling being considerable, owing to the small diameter and inadequete insulation. With a column of larger diameter, the system incessantly approaches adiabatic state, due to low heat conductivity of activated carbon.

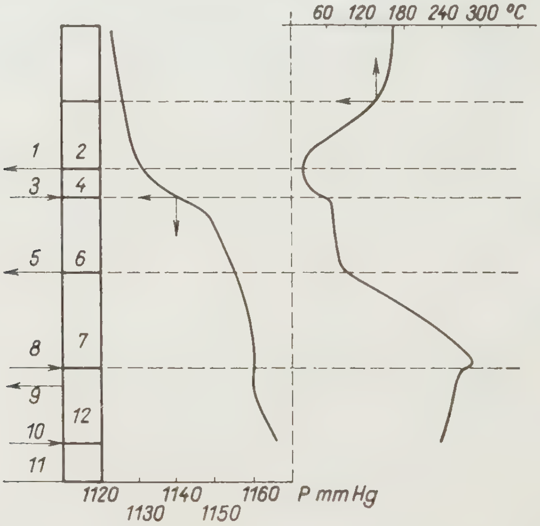


Fig. 4. Pressure and temperature distribution in the pilot plant unit, $P = 1,5$ atm. 1. Overhead product, 2. cooler, 3. feed, 4. adsorber, 5. bottom product, 6. rectification, 7. desorber, 8. steam, 9. purge gas, 10. carbon lift, 11. feeder, 12. connecting tube

4. *Pressure distribution*

Hydraulic conditions were investigated by means of *pressure* meaurements at various points of the unit. This is of outstanding importance, because there exist three gas systems in the continuous gas chromatographic unit. The first system is the adsorber, with a flow of large gas quantities. The second is the rectification section and the desorber, where smaller gas quantities flow upwards towards the adsorption section. The third one is the gas of the lift system

A theoretically constant quantity of overhead product gas is circulated by a blower in the lift system, by means of which carbon transport is carried out.

Correct direction of the gas streams can be ensured by adequate pressure control and by inserting sealing legs between the individual sections (constructional elements representing bottlenecks and bringing about considerable pressure drop). The role of sealing legs separating the lower part of the column from the pneumatic transport system is of outstanding importance. It is obvious from the foregoing that in the tower the highest pressure prevails at the bottom of the desorber, and the lowest at the top of the column. At these two points, the third gas system is connected with the first and second systems, respectively. In order to prevent the various gas systems from mixing, the gas lift system and the sealing legs were dimensioned so as to avoid gas flow at the lower part of the column in either direction. Accurate setting of pressures can be ensured by regulating the quantity of purge gas passing through the sealing leg. Local pressure values prevailing in the unit at different heights at 1,5 atm. operating pressure are shown in Fig. 4. Knowing at the same time the local pressure, the temperature, and the gas composition, the inside gas transport of the chromatographic column may be calculated.

5. *Concentration distribution*

In order to determine accurately *concentration distribution*, gas samples were taken at every 0,5 m in the rectification and the adsorption sections. Separate experiments were carried out at various carbon velocities to determine the influence of carbon velocity and reflux ratio, respectively, on the concentration distribution. In Fig. 5, values taken at different carbon velocities, *i. e.* different acetylene charges are given. It can be seen that the minimum rectification height necessary for the resolution of the mixture acetylene—carbon dioxide amounts to 2—3 m, depending on the reflux ratio.

Fig. 6 shows the mass diagram of the process taking place in the chromatographic column, represented according to SHANKEY, with a feed of 30 cu. m (NPT) per hr.

6. *Attrition and activity investigations*

Attrition of activated carbon and changes in its activity were systematically investigated in the pilot plant. The largest part of carbon dust formed not in the moving bed, but in the course of pneumatic transportation, activated carbon being subject to high mechanical stresses there. This was proved by the fact that under otherwise identical circumstances when employing lift lines of different dimensions and varying the quantity of lift gas, different attrition losses were experienced. Under optimum circumstances, attrition loss is 0,02—0,025 %/cycle.

This means that under the experimental conditions applied the recovery of 1 kg of concentrated acetylene is accompanied by attrition of 20—25 g of activated carbon ($P = 1,5$ atm., $C_0 = 6,5—7,0\%$). Specific attrition can still be decreased, on one hand, by increasing the operating pressure, and, on the other, — in a large equipment under more favourable pneumatic transport conditions, and primarily with the production of the activated carbon to be used — by improving mechanical resistance.

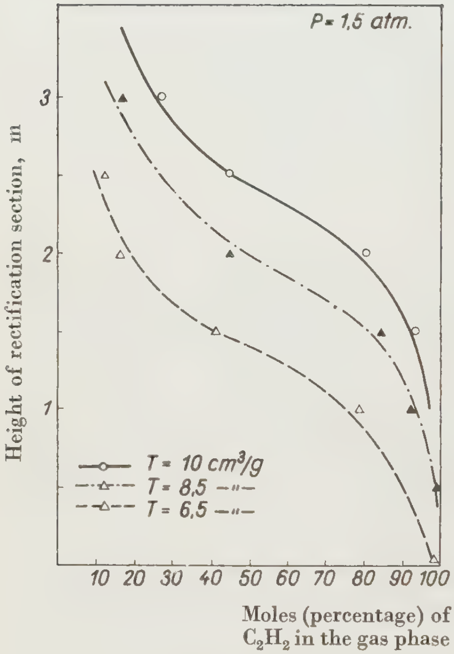


Fig. 5. Concentration distribution in the rectification section

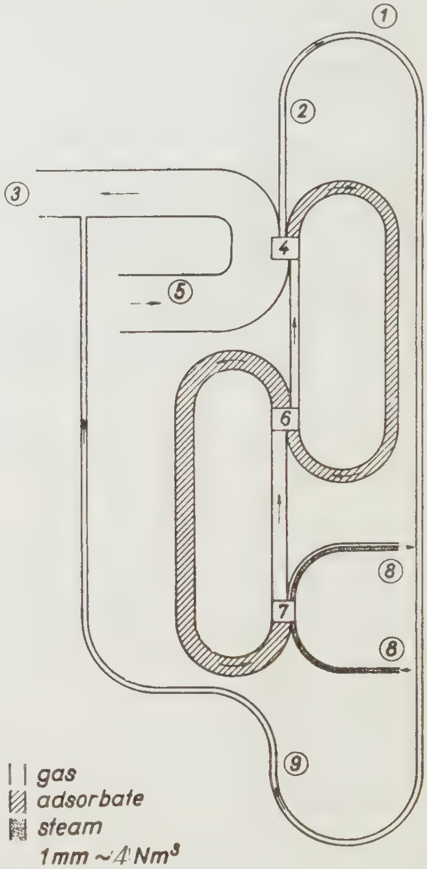


Fig. 6. Gas transport in the pilot plant 1. Purge gas, 2. cooler, 3. overhead product, 4. adsorption section, 5. feeder, 6. rectification section, 7. desorber, 8. steam, 9. connecting tube

During the experiments, activated carbon samples were systematically taken and activity determined by measuring the acetylen adsorption capacity, which was found to be constant during a run of one month with a slight fluctuation.

Supplement

Activated carbon

In principle, continuous gas chromatography can be carried out with any adsorbent but only activated carbon has yet been employed in practice, its capacity exceeding considerably that of other adsorbents.

Beside adsorption capacity, the *mechanical resistance* of activated carbon constitutes another important factor. Activated carbons are subjected to various mechanical stresses, as well as to sorption and temperature changes in the chromatographic column. All these influences deteriorate the structure of activated carbon and result in attrition. The dust formed must continually be removed from the system, which means a considerable carbon loss, constituting an important cost factor of the process. Only hard carbons of high mechanical resistance are suitable for the purposes of continuous gas chromatography.

The type of activated carbon was selected on the basis of *laboratory adsorption and attrition experiments.* Finally, one quality was chosen from Hungarian products, *viz.* NUXIT AL, an activated carbon of large specific surface, containing chiefly micropores, and having a diameter of 1,5 mm. and a length of 3—4 mm, of cylindrical form. Only this quality of activated carbon was applied in developing the technique, both in laboratory and pilot plant. The technical characteristics of carbon NUXIT AL are presented in Table III.

Table III

Specification of activated carbon NUXIT AL

Apparent density	0,48—0,49 g/cu. cm
Porosity	0,40 cu. cm/cu. cm
Benzene adsorption capacity	28—31 %
Specific surface*	996 sq. m/g
Average pore radius*	13 Å
Acetylene adsorption capacity	76 cu. cm (NPT)/g

* Determined by adsorption of $CHCl_3$, at 20° C.

SUMMARY

The suitability of continuous gas chromatography for the resolution of the gaseous mixture produced by the partial oxidation of methane was investigated. Technical data of a semi-continuous laboratory unit and of a pilot plant are disclosed, together with the results of experiments concerning the recovery of pure acetylene. From the model gaseous mixture corresponding to the end gas of the partial oxidation, an acetylene-free overhead product, and acetylene of high purity with slight carbon dioxide contamination was recovered in pilot plant. Many details of the new technique were investigated, and important parameters of the process necessary for the design on a commercial scale determined.

LITERATURE

1. C. BERG: Chem. Eng. Progr. **47**, 585 (1951).
2. C. BERG: Proc. 3rd W. P. C., Section **III**, 184 (1951).

KONTINUIERLICHE GASCHROMATOGRAPHIE, I.

Trennung von reinem Acetylen aus dem bei der partiellen Oxydation des Methans gewonnenen Endgas

M. FREUND, P. BENEDEK, A. LÁSZLÓ und L. SZEPESY

(Forschungsinstitut für Mineralöle und Erdgas, Budapest-Veszprém)

Eingegangen am 13. August 1955

Zusammenfassung

Verfasser untersuchten, inwiefern eine kontinuierliche Gaschromatographie bei der Trennung des durch eine partielle Oxydation des Methans gewonnenen Gasgemisches anwendbar sei. Die technischen Angaben einer halbkontinuierlichen Laboratoriumseinrichtung, ferner auch jene eines Versuchsbetriebs, sowie auch die Resultate einer Versuchsreihe werden veröffentlicht, die die Gewinnung von reinem Acetylen erzielten. In dem Versuchsbetrieb wurden aus einem Modellgasgemisch, dessen Zusammensetzung jener des bei der partiellen Oxydation erhaltenen Endgases entsprach, acetylenfreies Kopfprodukt und ein sehr reines, mit etwas Kohlendioxyd verunreinigtes Bodenprodukt erhalten. Während dieser Versuchsreihe wurden viele Einzelprobleme der neuen Technologie erklärt und die wichtigsten, bei der großbetrieblichen Planung erforderlichen Parameter des Prozesses bestimmt.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ, I.

Извлечение чистого ацетилена из конечного газа неполного окисления метана

М. ФРАЙНД, П. БЕНЕДЕК, А ЛАСЛО и Л. СЕПЕШИ

(Венгерский наугно-исследовательский институт нефти и природного газа, Будапешт-Веспрем.)

Поступило 13 августа 1955 г.

Выводы

Авторы изучали возможность применения газовой хроматографии непрерывного действия для разделения газовой смеси, полученной в результате неполного окисления метана. Приводят технические показатели полунепрерывного лабораторного оборудования и опытной установки, а также результаты исследований по извлечению чистого ацетилена. На опытной установке исходя из исскуственной газовой смеси, состав которой соответствовал конечному газу неполного окисления метана, удалось получить не содержащий ацетилена головной продукт и в незначительной степени загрязненный двуокисью углерода остаточный продукт — ацетилен — высокой чистоты. В процессе исследований авторам удалось выяснить много детальных вопросов новой технологии и определить основные параметры процесса, необходимые для проектированния установки в промышленном масштабе.

Prof. Dr. Mihály Freund Budapest, V. Vörösmarty tér 5.
Dr. Pál Benedek
Antal László
László Szepesy
Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

CONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY, II.

INVESTIGATION OF DYNAMIC ADSORPTION ON FIXED AND MOVING CARBON BEDS

P. **Benedek** and L. **Szepesy**

(Institute for Research of Mineral Oils and Natural Gas, Budapest—Veszprém)

Received August 13, 1955*

In the previous paper the general technological scheme of continuous gas chromatography was disclosed and a short discussion of our laboratory equipment and pilot plant given. This paper deals with investigations covering problems arising in connection with dynamic adsorption.

The experiments have been carried out in the simple apparatus shown in Fig. 1. After suitable preparation, activated carbon NUXIT A was placed in a glass tube of 13 mm inner diameter, through which an acetylene—hydrogen mixture was passed at a constant velocity. The exit gas was bubbled through a vessel filled with **Ilosvay** reagent, where the breakthrough time of acetylene was recorded. This reagent turns red in the presence of very small quantities of acetylene (under 0,1%) ; the beginning of colour change is well perceptible and reproducible.

If a mixture of acetylene and inert gas is passed through a fixed activated carbon bed, after the elapse of a certain period from the beginning of the experiment (the so-called breakthrough time) acetylene emerges from the carbon layer in the carrier gas, its concentration then increases and reaches the acetylene concentration in the feed gas. The results of such an experiment are shown in Fig. 2, where breakthrough times taken in carbon columns of different heights at constant gas velocities are plotted as a function of zone length. It can be seen that up to a certain carbon column height, exceeding the so-called working zone length, the correlation becomes linear, which means that the advancing velocity of the concentration distribution section, the so-called working zone, is constant and the length of the working zone does not change. The length of the working zone (L_0), *i. e.* the length where the above linear correlation holds good, may therefore be estimated from Fig. 2. The advancing velocity of the working zone can also be determined from Fig. 2. The correlation between the breakthrough time and the zone height being linear, the length of the working zone does not change while the working zone is advancing. Therefore, if the working zone advances during time τ as far as L cm this means that during

---

* Presented June 14, 1957 by M. **Freund**.

the same period a zone of L cm length has been saturated with acetylene. The adsorption capacity of activated carbon being known from the adsorption of acetylene, if the adsorption from the gas stream is assumed to take place under isothermal conditions, no difficulty will be experienced in calculating the advancing velocity of the working zone in advance [1].

Under these circumstances, if a gaseous mixture, the concentration of which is C_0 (cu. cm acetylene per cu. cm total mixture), is introduced at a velocity of V cu. cm per min., into an adsorbent layer with a cross-section of S sq. cm and the working zone has advanced L cm during τ minutes, the quantity of the introduced acetylene during the same period of time ($C_0V\tau$) is equal to the quantity of adsorbed acetylene (aSL), assuming that the acetylene content of the gas filling the free space of the activated carbon bed may be neglected. In the present investigations this means an error below 1%. Therefore

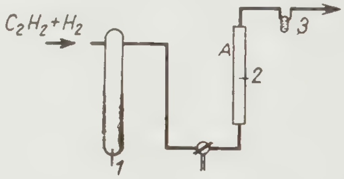


Fig. 1. Apparatus for establishing breakthrough curves
1. Differential manometer, 2. adsorber, 3. ILOSVAY reagent

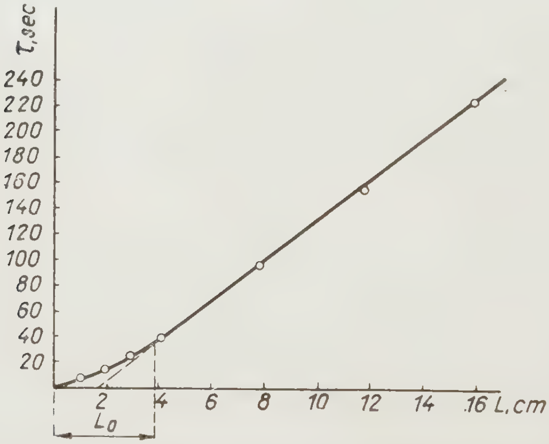


Fig. 2. Breakthrough times plotted against layer lengths $V/S = 360$ cu.cm./sq.cm. per min. $L_0 \sim 3{,}9$ cm

$$C_0V\tau = aSL \tag{1}$$

where a (cu. cm acetylene per cu. cm adsorbent) denotes the adsorption capacity of the adsorbent at an equilibrium concentration C_0, determined by static method (static adsorption capacity). The advancing velocity of the working zone from equation (1) will be :

$$u = \frac{L}{\tau} = \frac{C_0 V}{aS} \tag{2}$$

The justification of the above-disclosed calculation method is given in Table I. A mixture of 9,3% acetylene and of 90,7% hydrogen was passed through the adsorption bed at different velocities. The experimental and calculated values of the advancing velocity of the working zone are in satisfactory agreement. The static adsorption capacity for acetylene was determined from Fig. 3, which represents the isotherms of acetylene, determined by the conventional method [2] on the activated carbon employed. The static adsorption capacity for acetylene, $a = 17{,}5$ cu. cm (NPT) per g = 8,75 cu.cm (NPT) per cu.cm adsorbent volume.

Table I

V/S cu.cm/sq. cm. min.	$u_{\text{calculated}}$ cm/min.	$u_{\text{measured}} = L/\tau$ cm/min.	L_0 cm
174,5	1,86	1,92	2,7
270,0	2,87	3,10	3,6
600,0	6,38	6,95	5,2

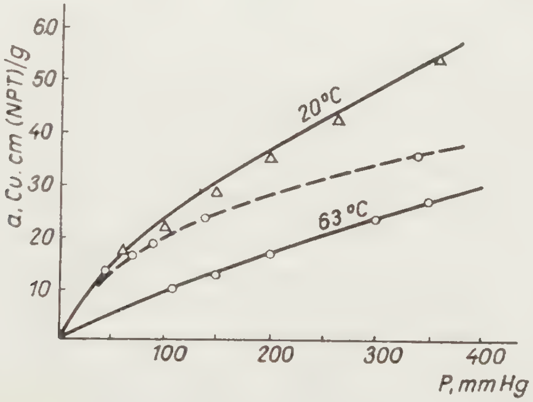


Fig. 3. Static equilibrium activity of acetylene
—— isotherms
– – – values measured

Results of breakthrough experiments at various acetylene concentrations are given in Table II.

Table II

$V/S = 300$ cu.cm per sq.cm. min. $p \sim 760$ mm Hg

C_2H_2, % by volume	cu.cm (NPT) per cu.cm	$u_{\text{calculated}}$ cm per min.	$u_{\text{measured}} = L/\tau$ cm per min.	L_0 cm
6,5	6,4	3,04	2,94	3,22
8,7	8,3	3,14	3,25	3,54
9,3	8,7	3,22	3,44	3,82
12,0	10,2	3,53	3,82	4,08
18,7	14,7	3,82	4,84	4,24
45,3	26,2	5,19	7,57	3,88

The difference between calculated and measured values may be explained as follows. If breakthrough experiments on activated carbon beds of different heights could be carried out under isothermal conditions (with very low flow rates), the static adsorption capacity at a given acetylene concentration might be calculated from the advancing velocity of the working zone measured, L/τ, *i. e.* a point of the isotherm of acetylene would be obtained. According to equation (2)

$$a = \frac{\tau C_0 V}{LS}. \tag{3}$$

The "isotherm plots" of acetylene for gaseous mixtures of various concentrations at a temperature of 20° C have been taken by this method, and are shown in Fig. 3 (broken line). It can be gathered that with increasing partial pressure of acetylene the deviation between the two curves also increases. This may be explained by the fact that during the dynamic experiments no time is available to remove the heat of adsorption, as a result of which the temperature of both the activated carbon and the gas rises. Another consequence is that under dynamic conditions the adsorbent cannot be saturated up to the equilibrium static activity ($a_d < a_s$), and this explains the deviation between calculated and measured u values. Each point of the dynamic "isotherms", calculated from the advancing velocity of the working zone, belongs to different isotherms. The ratio of calculated and measured values of the advancing velocity of the working zone thus represents the degree of saturation of activated carbon under dynamic conditions.

If there are two substances to be adsorbed in the gas introduced into the adsorber instead of one, these substances influence each other's adsorption. During the resolution of partial oxidation end gas, part of the carbon dioxide will also be adsorbed beside acetylene. The influence of the presence of carbon dioxide on the adsorption of acetylene has been investigated in a special experimental series, the results of which are given in Table III. Maintaining acetylene concentration approximately constant in the experiments, carbon dioxide concentration in the feed gas has been varied.

Table III

$V/S = 225$ cu. cm/sq.cm.min. $p = 760$ mm Hg

C_2H_2 %	CO_2 %	$a_{C_2H_2}$ cu.cm (NPT) per cu. cm	$u_{\text{calculated}}$ cm/min.	$u_{\text{measured}} = L/\tau$ cm/min.	L_0 cm
8,7	—	8,3	2,36	2,44	3,08
8,76	2,3	8,3	2,38	2,48	3,07
8,96	5,0	8,4	2,40	2,51	3,15
8,27	8,48	7,9	2,15	2,88	3,50

It can be seen from Table III that the advancing velocity of the gas front as well as the difference between calculated and measured u values slightly increases with rising carbon dioxide concentrations. These findings agree with the results of investigations dealt with in literature, according to which smaller quantities of acetylene are retained in the case of mixture adsorption than those adsorbed from pure acetylene. Nevertheless, only qualitative conclusions may be drawn from Table III. This is due, on the one hand, to the fact that acetylene concentration is not constant, as a result of which also the value of u is changed. The second reason is the inherent inaccuracy of breakthrough point experiments. Acetylene adsorption is but slightly decreased by the presence of carbon dioxide and the variation of u values is therefore of the same order as the experimental error in breakthrough point experiments (5—10%). Table III shows, however, that the presence of carbon dioxide does not affect acetylene adsorption considerably (for full particulars, see paper III).

In the course of further experiments, the influence of the humidity of activated carbon on acetylene adsorption was investigated. The static adsorption capacity of activated carbon is a very important factor as regards dimensioning of the process. Under manufacturing conditions, activated carbon contains a certain quantity of moisture, which influences its activity to a considerable extent.

Hitherto in the experiments activated carbon has not been dried by heating in vacuum, but by putting the carbon in a desiccator at 150° C for 1½ hrs. Carbon dried in this way contains about 0,5—1,0% water, which corresponds to the humidity prevailing under industrial conditions. The gas to be investigated was not dried, but saturated with water vapour at room temperature, the end gas of the partial oxidation being also saturated. In order to clear the influence of humidity, the acetylene adsorption capacity of activated carbon was examined for various water contents.

The moisture content of activated carbon was determined by distillation with xylene, whereas the acetylene adsorption capacity was measured according to a quick-test method developed for this purpose. The basis of this method is as follows : Two activated carbon columns of different heights (columns of 10 and 15 cm heights were used in the experiments) were subsequently placed in the glass tube of the apparatus shown in Fig. 1. Passing a gaseous mixture of acetylene and hydrogen of identical composition through both activated carbon columns, breakthrough times were measured, observing the colour change of the Ilosvay reagent. The ratio of the difference between carbon heights and of the difference between the two breakthrough times constitutes "u", *i. e.* the advancing velocity of the gas front, since $L > L_0$. Substituting the value of u into equation (2), the static adsorption capacity may be calculated. Determination of the two breakthrough points can be carried out in approximately 10 minutes. The error of the test is $\pm 5\%$. The method is especially suitable for a rapid comparison of the capacities of various activated carbon samples.

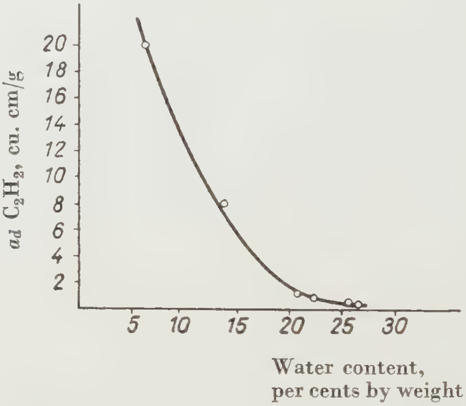


Fig. 4. Dynamic activity plotted against moisture content of carbon

In Fig. 4, the activity of activated carbon is plotted as a function of its humidity ($C_0 = 12{,}48\%$ acetylene). According to the experiments, the acetylene adsorption capacity rapidly decreases with increasing humidity, as a result of which the advancing velocity of the gas front and the length of the working zone increase.

Dimensioning of a continuous adsorber

On dimensioning a continuous adsorber, two important items must be taken into account, *viz.* :

1. the total quantity of gas to be recovered (acetylene) should be adsorbed without losses,
2. the gas adsorption capacity of the adsorber should be utilised to the greatest possible extent.

The quantity of acetylene fed to the adsorber in unit time is C_0V. The gas adsorption capacity of adsorbent passing through the adsorber in unit time is a_dSw. where w denotes the linear velocity of the activated carbon, and a_d denotes the so-called dynamic adsorption capacity.

These two assumptions hold good, if

$$C_0V = a_dSw \tag{4}$$

Hence the velocity of the moving carbon bed

$$w = \frac{C_0V}{a_dS} \tag{5}$$

From equations (2), (3), and (5) follows :

$$w = u_{\text{measured}}$$

The velocity of the activated carbon bed must, therefore, be set to equal the advancing velocity of the working zone.

The above relationship is valid only in the case when the height of the activated carbon bed above the gas-feed point is greater than, or equal to, the length of the working zone ($L \geqq L_0$). If such is the case, the working zone in the adsorber is formed along the length L_0, calculated from the feed point, and does not advance. If the carbon velocity in the adsorber becomes greater, *i. e.* when $w > u$, then

$$C_0V < a_dSV \tag{6}$$

and

$$\frac{C_0V}{Sw} < a_d \tag{7}$$

which means that the acetylene quantity adsorbed by unit volume of activated carbon is smaller than the dynamic activity. Owing to this, the activity of carbon is not utilised to the greatest extent, and an excess quantity circulates in the system.

On the contrary, if $w < u$, then

$$\frac{C_0V}{Sw} > a_d \tag{8}$$

and the acetylene quantity adsorbed by unit volume of carbon is larger than the dynamic adsorption capacity, as a result of which the working zone advances in the adsorber at a given velocity and after the length of time of $\frac{L-L_0}{u-w}$ having elapsed, it will break even through an adsorbent zone of length L.

As a consequence, the dimensioning of the continuous adsorber must be carried out so as to meet the undernoted two requirements :

1. the carbon velocity should equal the advancing velocity of the gas front ($w = u$), and
2. the height of the adsorption zone should be greater than the length of the working zone ($L > L_0$).

Mass velocity (W) can be calculated from the linear carbon velocity on the basis of undernoted correlations :

$$W = Sw\varrho \tag{9}$$

where ϱ denotes the apparent density of activated carbon, g/cu.cm.

The method disclosed in the foregoing may be applied also for the case when there are two components to be adsorbed from the carrier gas instead of one, such as acetylene and carbon dioxide. With two components to be adsorbed, there are two working zones in the adsorption section, and these zones move at different velocities. The advancing velocity of the working zone of the component of lesser adsorbability, in this case carbon dioxide, is larger than that of acetylene. In this case, frontal chromatography takes actually place in the so-called "adsorption" section. With the purpose of acetylene recovery, only the adsorption of acetylene must be taken into account on dimensioning the adsorber. In the case of mixture adsorption, however, the components mutually lower each other's adsorption, which means that in the presence of carbon dioxide smaller quantities of acetylene are adsorbed than from pure acetylene. From a practical standpoint this means that the length and the advancing velocity of the working zone must be determined for acetylene only in the presence of carbon dioxide of a given concentration, whereas for calculation purposes the value of a should be taken from the partial isotherm of acetylene.

Under these circumstances, activated carbon passing the adsorber retains the total quantity of acetylene fed, and part of the carbon dioxide, whereas the remaining quantity of carbon dioxide passes through the adsorber with the carrier gas. If it is the object of the process that only acetylene should be present in the adsorbed phase and that the carrier gas should contain the total quantity of carbon dioxide, continuous frontal chromatography must be combined with displacement chromatography.

The continuous adsorber may be set in a way to adsorb all the acetylene and carbon dioxide from the carrier gas. In this case the dimensioning of the adsorber should be on the basis of carbon dioxide breakthrough point, *i. e.*

the velocity of activated carbon is determined by the advancing velocity of the carbon dioxide gas front. Under these circumstances, activated carbon is not saturated up to its equilibrium mixture adsorption capacity.

The correlations obtained for the design of a continuous adsorber have been verified in a semi-continuous laboratory equipment, described in the first paper [3]. In these experiments, a gaseous mixture of nitrogen and acetylene was fed into the column. Thus the equipment was working as a continuous adsorber, since there exists a considerable difference between the adsorbabilities of acetylene and nitrogen, and adequate resolution may be ensured also by single pass adsorption.

The experiments were carried out as follows:

By setting the carbon feeder, constant carbon velocity was ensured, corresponding to a linear velocity of 9—9,5 cm per min., or to a mass velocity of approximately 22 g per min.

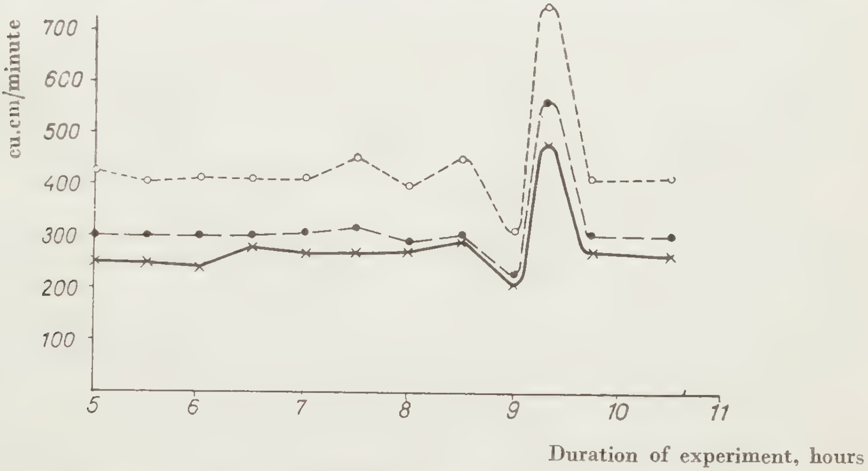


Fig. 5. Adsorption of a mixture of 7,3% C_2H_2 and 92,7% N_2 on a moving carbon bed

○ ········ Feed gas (10 cu.cm per minute units)
● – – – C_2H_2 fed
× ——— Bottom product C_2H_2

The gaseous mixture with an acetylene content of 7,3% was fed in the upper third of the column and the withdrawal of the non-adsorbed gases took place approximately 50 cm above the feed point. The feed velocity was set at a maximum value, where the disengaged gas was still acetylene-free. Condition $w = u$ was thus realized, *i. e.* the velocity of the moving carbon bed was about equal to the advancing velocity of the gas front. The gas retained on activated carbon was released by heating at the lower end of the column (200—250° C) and by stripping; the gas was then withdrawn above the desorption section. Passing the bottom product through the cooler, steam was condensed and the remaining gas was almost pure acetylene.

In Fig. 5, the variation of the quantity of acetylene fed and produced, respectively, is plotted as a function of time. The experiments were conducted in a way to produce an acetylene-free overhead product. The loss in acetylene is the result of incomplete desorption in practice, on the one hand, and of the dissolution of acetylene in the condensing water upon cooling the bottom product, on the other. Owing to the above losses, the acetylene quantity fed will serve as a basis for adsorption calculations.

At an acetylene concentration of 7,3% of the batch experiments, and at a gas feed velocity of 100 cu.cm per min., *i. e.* 836 cm per min., used in the moving bed runs, the advancing velocity of the gas front will be :

$$u_{\text{measured}} = 8{,}45 \text{ cm per min.},$$

which is closely equal to the carbon velocity 9 cm per min. According to equation (3), the adsorbed quantity is constant :

$$a_d = \frac{C_0 V}{Sw} = \frac{7{,}3 \cdot 836}{8{,}45} = 7{,}22 \text{ cu.cm/cu.cm} = 14{,}44 \text{ cu.cm/g}$$

(the apparent density of the activated carbon $\varrho = 0{,}5$ g per cu.cm).

In moving bed experiments at a carbon velocity of 22 g per min., 300 cu.cm acetylene was fed on an average per minute.

Hence the charge of activated carbon amounts to

$$\frac{300}{22} = 13{,}6 \text{ cu.cm}$$

acetylene, which is also in fair agreement with the calculated value of 14,44 cu.cm/g.

No detailed investigations have been carried out in connection with working zone length, but certain conclusions may be drawn from the diagrams in Fig. 5.

The length of the adsorption section in the laboratory equipment amounted to 50 cm, which is considerably larger than the value to be expected from fixed bed experiments. It can be seen in Fig. 5 that for a short time feed gas velocity was increased to approximately 750 cu.cm per min. during the experiment without any acetylene breaking through in the overhead product. This means that the length of the adsorption section considerably exceeded that of the working zone, as in spite of the nearly twofold gas front advancing velocity u, due to greater gas velocity, acetylene did not break through the carbon bed.

Dimensioning of a continuous moving bed adsorber can be carried out on the basis of experimental results and of the above disclosed correlations. If the adsorption process is combined with displacement chromatography, the calculations must be modified, and gas passing from the chromatographic section towards the adsorber, *i. e.* working of the chromatographic section also taken into account.

SUMMARY

The influence of flow velocity, of acetylene concentration and of the presence of carbon dioxide on the dynamic adsorption of acetylene has been investigated experimentally. Separate experimental series has been carried out for the determination of the influence of moisture on adsorption. Correlations proved in fixed bed experiments have been applied to the description of a continuous moving bed adsorber. The correctness of the assumptions has been proved in a laboratory apparatus with moving bed.

LITERATURE

1. M. M. Dubinin, K. Tchmutov: Физико-химические основы противогазового дела. (Physico-chemical Principles of Anti-Gas Protection), (Moscow) 1939 (in Russian).
2. W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow, W. P. Cadogan: Ind. Eng. Chem. **42**, 1319 (1950).
3. M. Freund, P. Benedek, A. László, L. Szepesy: Acta Chim. Hung. **14**, 3 (1958).

KONTINUIERLICHE GASCHROMATOGRAPHIE, II

Untersuchung der dynamischen Adsorption einer stabilen bzw. einer sich bewegenden Kohlenschicht

P. BENEDEK und L. SZEPESY

(Forschungsinstitut für Mineralöle und Erdgas, Budapest-Veszprém)

Eingegangen am 13. August 1955

Zusammenfassung

Verfasser untersuchten versuchsmäßig den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit, der Acetylenkonzentration und der Anwesenheit von Kohlendioxyd auf die dynamische Adsorption des Acetylens. Eine separate Versuchsreihe wurde der Aufklärung des Einflusses des Feuchtigkeitsgehaltes der Aktivkohle auf die Adsorption gewidmet. Den in einer stabilen Kohlenschicht gefundenen Zusammenhang erweiterten Verfasser, indem sie auch einen, mit einer sich bewegenden Kohlenschicht versehenen, kontinuierlichen Adsorber entwickelten. Die Richtigkeit der theoretischen Erwägungen wurde mit verschiedenen, in einem mit sich bewegender Kohlenschicht versehenen Laboratoriumsapparat durchgeführten Versuchen bekräftigt.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ, II.

Исследования динамической адсорпции в подвижном и неподвижном слоях угля

П. БЕНЕДЕК и Л. СЕПЕШИ

(Венгерский научно-исследовательский институт нефти и приподного газа, г. Будапешт-Ве прем.)

Поступило 13 августа 1955 г.

РЕЗЮМЕ

Авторы экспериментально изучали влияние скорости потока, концентрации ацетилена и присутствия двуокиси углерода на динамическую адсорпцию ацетилена. В отдельной серии опытов изучали влияние влажности активированного угля на адсорпцию. Доказанные в опытах с неподвижным слоем угля закономерности авторы распространили и на описание адсорбера непрерывного действия с подвижным слоем угля. Правильность этих предположений доказали в опытах, проведенных на лабораторной установке с подвижным слоем угля.

Dr. Pál **Benedek**
László **Szepesy**
Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

CONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY, III.

INVESTIGATIONS OF ADSORPTION EQUILIBRIA OF ACETYLENE-CARBON DIOXIDE MIXTURES

P. Benedek and L. Szepesy

(Institute for Research of Mineral Oils and Natural Gas, Budapest—Veszprém)

Received August 13, 1955*

With the development of continuous gas chromatography a continuous adsorption operation has been realized for the resolution of gaseous mixtures, which is similar to fractional distillation. As a consequence of this, it has become necessary to investigate adsorption equilibria of gaseous mixtures, which have hardly been dealt with up to the present time.

Markham and Benton have tried to apply the Langmuir equation in the calculation of adsorption from mixtures [1]. The values obtained from this equation agree with the experimental data only in an exceedingly narrow range. In a recent work, Bering and Serpinsky [2] have shown the theoretical contradictions of the equation on the basis of thermodynamic considerations. Recently, Broughton [3] has carried out the thermodynamic analysis of mixture adsorption. Due to the theoretical inadequacy of the correlation deducted by him, this also supplied values deviating from experimental data. Beside the above-cited papers, there are some other publications endeavouring to describe mixture adsorption phenomena. Owing to influences among the components, the deduction of a correlation, on the basis of which the adsorption from a mixture could reliably be calculated knowing only the isotherms of pure gases, is not very promising from a theoretical viewpoint. No data have yet been published dealing with the adsorption equilibria of mixtures acetylene—carbon dioxide.

Description of the laboratory adsorption apparatus

Adsorption equilibria were measured in the apparatus shown in Fig. 1. The glass tube of 13 mm diameter placed in an ultrathermostat and surrounded by a water jacket was able to contain 10 g of activated carbon. One side of the adsorber was connected with a buret of 500 ml capacity, and the other side with a 1000 ml buret having 1 and 2 ml graduations, respectively. The burets contained saturated sodium chloride solution as liquid trap, which has been shaken with the gaseous mixture to be investigated before starting the experiment, in order to saturate the solution with gas. Due to the vapour pressure of the liquid, the total adsorbed quantity was somewhat smaller than the value found in our comparison tests with Hg as liquid trap. According to experimental data of Lewis and co-workers [4], the relative adsorption capacity of two components do not change in the presence of a third component. This has been

---

* Presented June 14, 1957 by M. Freund.

confirmed by control measurements and the equilibrium carbon dioxide—acetylene has not been influenced by the presence of water vapour. In order to simplify the method, the above described liquid trap has been used for our measurement series.

Adsorption measurements were carried out on activated carbon of Hungarian make, marked Nuxit A; the same quality was applied in the pilot plant, too. Prior to the experiments, activated carbon was dried in a desiccator at 150° C for 1,5 hours in order to remove moisture, and was then cooled, isolated from air, and weighed into the apparatus. The latter is suitable for plotting both isotherms and equilibrium curves.

Carbon dioxide applied in the measurements was produced from dry ice, and had a purity of 98—99%. Acetylene of an average purity of 95—96% was taken from a flask.

Carbon dioxide was analysed in an Orsat apparatus by absorption in 33% potassium hydroxide. Acetylene analysis was also carried out in an Orsat apparatus, with an alkaline solution of mercurous cyanide as absorption liquid. Analysis of carbon dioxide—acetylene mixtures cannot be conducted in an Orsat apparatus with accuracy, as also acetylene is absorbed in the potassium hydroxide solution. Carbon dioxide was therefore determined separately by means of soda lime, where no acetylene is retained at all, and from another sample the total quantity of carbon dioxide + acetylene was measured in an Orsat apparatus.

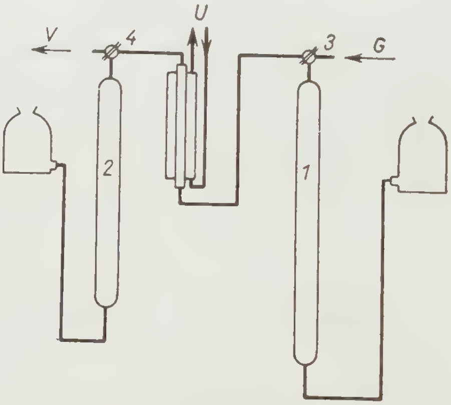


Fig. 1. Adsorption apparatus
V = Vacuum pump; *U* = Ultrathermostat; *G* = Gas measurement

Determination of isotherms

10 g of dried and cooled activated carbon was weighed into the adsorber and the ultrathermostat connected. By means of the ultrathermostat, the temperature of activated carbon was maintained constant during the experiments with an accuracy of ± 0,2—0,5° C. Acetylene or carbon dioxide was then measured into buret (1) of 1000 ml capacity, and the volume recorded. The apparatus was operated at constant atmospheric pressure and the individual points of the isotherm obtained by mixing the gas measured in with hydrogen in different proportions, and the mixture hydrogen—acetylene, or hydrogen—carbon dioxide passed through the adsorber. Hydrogen adsorption being negligible, it did not cause considerable inaccuracy when plotting the isotherms.

Before starting the gas flow, the adsorber was evacuated with a vacuum pump by setting the three-way cock, in order to remove the adsorbed air. At the same time the apparatus was controlled for leakages. If the apparatus is impervious to gas, the vacuum pump does not deliver air after evacuating the adsorbed air.

The dead space of the apparatus must be known for the purpose of calculating the adsorbed gas volumes. Determination of dead space was carried out by means of hydrogen gas, which has been introduced into buret (2). After evacuation hydrogen was passed into the adsorber and the volume of the dead space directly given by the decrease of hydrogen in the buret, the adsorbed hydrogen quantities being negligible. The largest deviation in the determination of dead space by the above method did not exceed 3—5% of the adsorbed quantities, even in the range of small partial pressures.

Determination of individual points of the isotherm was effected as below:

Upon evacuating the air from the adsorber, the connection of the vacuum pump was closed and the two burets opened towards the adsorber. By lifting the level vessel of buret (1), gas was slowly transferred into buret (2), and returned into buret (1) again. This gas transfer backwards and forwards was continued as long as the gas volume in the buret did not get constant. According to experiments, after 30 minutes, *i. e.* approximately 10—15 transfer manipulations, the equilibrium did not change perceptibly. Acetylene or carbon dioxide content of the remaining gas was determined in per cent, and knowing the barometer pressure, the partial pressure of the gas can be calculated, which in this case represents equilibrium pressure. Knowing the quantities of both measured-in gas and remainder gas, and taking into account the dead space, the quantity of adsorbed gas may be calculated and reduced to normal pressure and temperature. The next point of the isotherm is taken from a mixture acetylene—carbon dioxide—hydrogen of different composition.

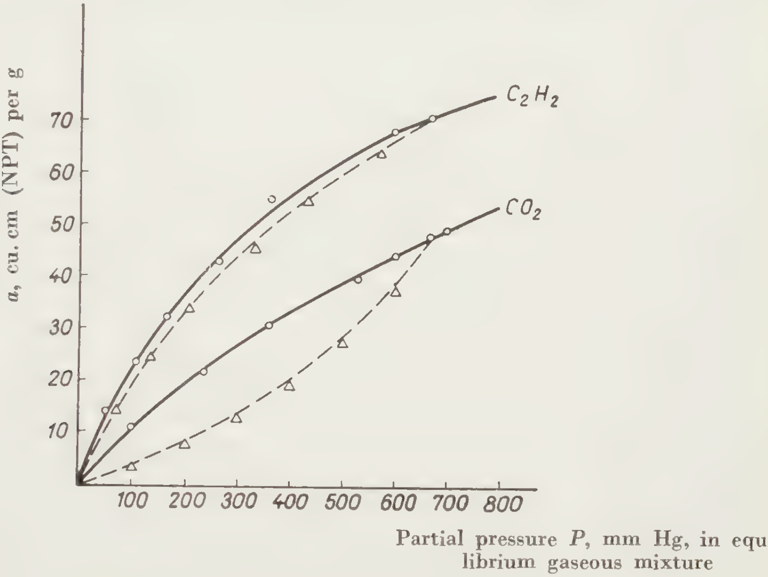


Fig. 2. Isotherms of C_2H_2 and CO_2 at 20° C
——— with carrier gas; — — — — from mixture adsorption

The isotherms for acetylene and carbon dioxide taken at 20° C are shown in Fig. 2.

Determination of equilibrium curves of mixtures

Determination of the equilibrium curve was carried out in a way similar to that of the isotherm. Acetylene and carbon dioxide were measured into the buret and no hydrogen dilution applied. It is much more difficult to control the establishment of equilibrium here, and separate experiments have been carried out to investigate the problem.

To approach the adsorption equilibrium, the following experiments have been made: Adsorption of first acetylene and then carbon dioxide, adsorption of first carbon dioxide and acetylene, and finally feeding a mixture acetylene—carbon dioxide. According to the experiments, approximately 20 transfer manipulations of about 2 minutes each are necessary to reach equilibrium. After 10 transfers (about 20 minutes), if acetylene has been fed first, some 30—50% larger value was obtained than the actual separation factor, whereas when carbon dioxide has been fed first, the value measured was 30—50% smaller. After transfer manipulations of 40 minutes, identical separation factor values were obtained starting from both sides. In the case of gaseous mixture feed, 30 minutes transfer manipulations sufficed for a suitable approach to equilibrium. Experimental data show the results of 30 and 40 minutes transfer manipulations, respectively.

Reading the volume of the gas remainder upon conclusion of the gas transfer, the acetylene and carbon dioxide content of the equilibrium gas phase was determined. Taking into consideration the dead space, the adsorbed quantities of each gas have been calculated on the basis of the material balance of the feed gas and the residual gas and reduced to normal pressure and temperature. Equilibrium measurements have been carried out at 20, 50, and 90° C to investigate the equilibrium acetylene—carbon dioxide, *i. e.* the temperature function of the separation factor α. In all three cases the temperature of the adsorbent has been set and maintained constant by means of an ultrathermostat.

Table I

Gas adsorbate equilibrium of a mixture acetylene—carbon dioxide on activated carbon Nuxit A, at 20° C and atmospheric pressure

(736—745 mm Hg absolute)

Measured C_2H_2 cu. cm	866,60	803,0	753,0	625,0	470,0	376,0	375,0	192,0	78,8
Residual C_2H_2 cu. cm	168,0	151,2	148,2	121,9	91,5	57,2	55,8	35,4	12,9
Measured CO_2 cu. cm	70,2	125,6	190,0	309,8	485,0	490,0	502,0	775,0	785,0
Residual CO_2 cu. cm	29,2	47,6	81,0	124,0	206,0	185,8	190,2	353,0	301,0
Adsorbed C_2H_2 cu. cm (NPT)	64,3	59,2	55,2	45,7	34,4	29,2	29,1	14,2	6,02
Adsorbed CO_2 cu. cm (NPT)	3,77	7,08	9,97	17,01	25.35	27,82	28,35	38,45	44,2
Total adsorbate cu.cm (NPT)	68,07	66,28	65,17	62,74	59,75	57,02	57,45	52,65	50,22
C_2H_2 mole fract. in gas phase : $y_{C_2H_2}$	0,853	0,762	0,647	0,496	0,308	0,236	0,227	0,091	0,041
C_2H_2 mole fract. in ads. phase : $x_{C_2H_2}$	0,945	0,892	0,847	0,728	0,576	0,512	0,506	0,269	0,120
Separation factor α	2,95	2,58	3,03	2,72	3,00	3,40	3,49	3,67	3,19

$\alpha_{\text{average}} = 3,11$

Table I shows the measured values of adsorption of a mixture acetylene—carbon dioxide at 20° C.

Final results of equilibrium measurements at 50° C and 90° C are presented in Table II.

Literature review and evaluation of the experiments

Recently, **Lewis** and co-workers [4], as well as **Bering** and **Serpinsky** [5] have made important contributions to the study of adsorption equilibria. **Lewis** and co-workers have investigated equilibrium relationships of hydrocarbon mixtures on activated carbon and silica gel, and have published over 30 curves of binary gaseous mixtures. The influence of gas composition, temperature, and pressure on adsorption equilibrium has been investigated by them. Dissimilar to liquid-vapour equilibrium, the equilibrium with adsorption equilibrium has been taken by them for a given total pressure and constant temper-

Table II

Equilibrium data of mixtures acetylene—carbon dioxide at 50 and 90° C, respectively, and at atmospheric pressure

(735—745 mm Hg abs.)

C°	$y_{C_2H_2}$	$x_{C_2H_2}$	α	$\alpha_{\text{mean value}}$
50	0,784	0,91	2,78	
	0,539	0,773	2,91	
	0,40	0,642	2,79	
	0,372	0,669	3,41	2,91
	0,251	0,481	2,76	
	0,243	0,486	2,94	
	0,099	0,231	2,73	
90	0,76	0,902	2,91	
	0,668	0,83	2,43	
	0,438	0,664	2,54	2,58
	0,233	0,452	2,71	
	0,138	0,268	2,29	

ature. The expression used for the selectivity of adsorption is essentially the same as the relative volatility, α, well known from distillation calculations :

$$\alpha = \frac{x_b y_a}{y_b x_a} = \frac{y_a N_b}{y_b N_a} \tag{1}$$

where x denotes the mole fraction of the components in the adsorbed phase, y the mole fraction of the components in the gas phase, a the component of lesser adsorbability, b the component of higher adsorbability, N_a and N_b denote the adsorbed quantities from the mixture (mole per kg).

With binary mixtures, the value of the fraction remains unchanged if the adsorbed quantities are substituted in equation (1), instead of the mole fraction of the substance to be adsorbed.

With adsorption, the factor α is usually termed separation factor or selectivity coefficient. According to experimental data, the separation factor α is practically independent from gas composition at constant total pressure, and slightly decreases with a rise in pressure. No details have been communicated as to the effects of temperature.

If α is independent of the gas composition at a given temperature and pressure, the equation of the equilibrium curve will be similar to the distillation equation, hence:

$$y = \frac{ax}{1+(a-1)x} \tag{2}$$

and

$$x = \frac{y}{a-(a-1)y} \tag{3}$$

where y and x are the mole fractions of the component of lower adsorbability, in the gas and adsorbed phase, respectively.

According to their experimental data, the following correlation holds good for the quantities adsorbed from a mixture

$$\frac{N_a}{N_a^0} - \frac{N_b}{N_b^0} = 1 \tag{4}$$

where N_b^0 and N_b^0 denote the adsorption (mole per kg) of the pure component at the total pressure of the mixture and at a given temperature.

This equation was originally set up by Williams for the adsorption from liquid mixtures.

Experimental data obtained in the examination of several binary mixtures showed a maximum deviation of 6% from the straight line representing equation (4) in coordinates $N_a/N_a^0 - N_b/N_b^0$. The equation holds good for multicomponent systems, too.

$$\sum N_I/N_I^0 = 1 \tag{5}$$

Bering and Serpinsky evaluated their experimental data also on the basis of equations (1) and (4), and at the same time proved their validity.

From the mole fraction data of the gas phase and adsorbed phase, represented in Table I, the equilibrium curve may be constructed, as shown in Fig. 3. In the last row of Table I, values of a are given, calculated from equation (1). On the basis of experimental data, the value of a is practically independent of the gas composition, in fair agreement with the experiments of Lewis and co-workers, as well as with those of Bering ans Serpinsky. The maximum deviation of the mean value (3,11) is 16%, the average deviation amounts to about 10%. This agreement seems to be fair even as against the accuracy of liquid—vapour equilibrium measurements. It is to be mentioned that among the a values calculated by us from the data of very precise mixture adsorption experiments of Bering and Serpinsky, more than 20% deviation from the mean can also be found. The equilibrium values taken at 50° and 90° C are also given in Fig. 3. Hardly any data have been published covering the correlation of the separation factor and temperature. According to most of the investigators,

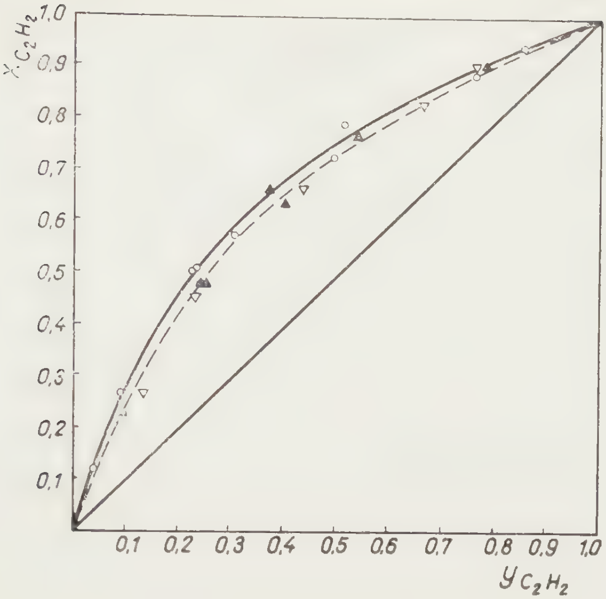


Fig. 3. C_2H_2—CO_2 gas adsorbate equilibrium curve
○ values measured at 20° C
▼ values measured at 50° C
▽ values measured at 90° C

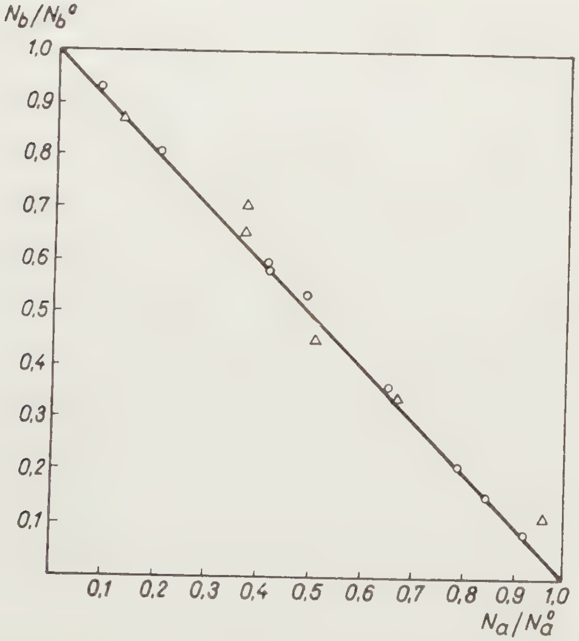


Fig. 4. Confirmation of experimental data by the LEWIS equation
$P = 670$ mm Hg
○ 20° C, $N_a^0 = 70{,}5$ N cu. cm/g, $N_b^0 = 48{,}0$ N cu. cm/g
△ 50° C, $N_a^0 = 53{,}0$ N cu. cm/g, $N_b^0 = 30{,}0$ N cu. cm/g

the separation factor is independent from temperature ; some of them, however, state that it slightly decreases with increasing temperature. The mean value of our measurement data at various temperatures appear to confirm that the value of α somewhat decreases with temperature rise.

Our experimental data were also revised on the basis of equation (4) proved by LEWIS and co-workers. According to this, in coordinates N_a/N_a^0 and N_b/N_b^0 the experimental data are represented by a straight line, cutting both axes at unit length. The above plot is shown in Fig. 4. It can be gathered from this, that the experimental data form a straight line with fair approximation, and that the average deviation amounts to about $\pm 5\%$. Equation (4) is therefore suitable for rendering the quantitative relations of the adsorption from a mixture acetylene—carbon dioxide investigated in the present work.

If both equations (1) and (4) are valid, the gas quantities adsorbed from the mixture may be expressed as a function of the mole fractions of the gas phase and the adsorbed phase, respectively.

Eliminating N_b from the two equations, upon the necessary substitutions and reductions we have :

$$N_a = \frac{N_a^0 N_b^0 y}{N_b^0 y + \alpha N_a^0 (1-y)} . \tag{6}$$

Similarly, expressing N_b :

$$N_b = \frac{N_a^0 \; N_a^0 \; \alpha (1-y)}{N_b^0 y + \alpha N_b^0 (1-y)} . \tag{7}$$

Substituting into equations (6) and (7) partial pressures instead of the mole fractions, an explicit expression of the partial adsorption isotherms is obtained. In Fig. 2, the partial isotherms of acetylene and carbon dioxide, calculated in this manner, have been plotted with broken line, at a pressure of $P = 670$ mm Hg. The value of P is smaller than the atmospheric pressure, due to inert contaminations of acetylene and carbon dioxide being enriched in the equilibrium gas phase. It can be seen from the partial isotherms that the adsorption of both components decreases in mixture adsorption. The shape of the isotherm of the component with higher adsorbability is not changed, and the amount adsorbed decreases only slightly. The adsorption of the component of lesser adsorbability, in this case that of the carbon dioxide, decreases considerably, and the shape of its partial isotherm is also altered.

Adding equations (6) and (7), the total adsorbed quantity (N) is obtained :

$$N = N_a + N_b = \frac{N_a^0 N_b^0 [y + \alpha(1-y)]}{N_b^0 y + \alpha N_a^0 (1-y)} . \tag{8}$$

For the purpose of further calculations it is advisable to express the value of N by using the mole fractions of the substance to be adsorbed, on the basis of equation (2)

$$N = N_a + N_b = \frac{N_a^0 N_b^0}{N_b^0 x + N_a^0 (1-x)} = \frac{N_b^0}{1 + (\beta - 1) x} \tag{9}$$

where

$$\beta = \frac{N_b^0}{N_a^0}.$$

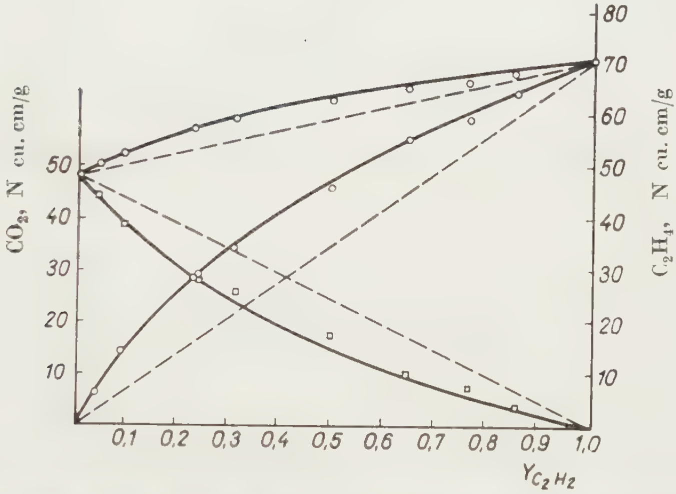


Fig. 5. Correlations between quantities adsorbed and composition of equilibrium gas phase $t = 20°$ C, $P = 670$ mm Hg,

Application of equation (9) will be disclosed in Part IV, in connection with the calculation of the chromatographic column.

Fig. 5 shows the variations of the quantities of adsorbed acetylene, carbon dioxide and total adsorbed gases as a function of the acetylene mole fraction of the equilibrium gas phase, on the basis of data enumerated in Table I. The two limits are the quantities adsorbed from the pure components at the total pressure of the mixture, *viz.* $P = P_{C_2H_2} + P_{CO_2}$.

The total quantity adsorbed from the mixture is between the values of the quantities adsorbed from the components in a pure state. The partial isotherms may be constructed directly from the data represented in Fig. 5.

SUMMARY

The adsorption equilibrium relations of the gaseous mixture acetylene—carbon dioxide have been investigated on activated carbon marked Nuxit A. The isotherms of the pure components were first established in a laboratory apparatus under dynamic conditions. The gas adsorbate equilibrium curve was then taken in the whole range of composition by means of examining mixtures of various composition. The factor α, used for the characterisation of the separation, has been found constant, independent of gas composition, which is in agreement with literature data. According to equilibrium measurements at various temperatures, factor α somewhat decreases with increasing temperature.

The data obtained on mixture adsorption may be rendered suitable by the equation (4) proved by Lewis and co-workers. The above-mentioned correlation is, therefore, suitable for the quantitative description of adsorption processes from mixtures and it has been used in calculations covering the rectification section of a continuous gas chromatographic unit.

In order to investigate quantitative relationships of mixture adsorption, partial isotherms and adsorbed quantities have been plotted against gas phase composition. In mixture adsorption, the adsorbed quantities from both components are smaller than the quantities adsorbed from the pure substance, *i. e.* the components mutually lower each other's adsorption. Whereas the adsorbed quantity of the component with lesser adsorbability decreases to a considerable extent, this effect is but very slight with the component of higher adsorbability.

It must finally be mentioned that it was not the aim of these laboratory measurements to arrive at results of scientific accuracy, only equilibrium data and correlations of adequate accuracy were required for the design of a continuous gas chromatographic column.

LITERATURE

1. E. C. Markham, A. F. Benton: J. Am. Chem. Soc **53**, 497 (1931).
2. B. P. Bering, V. V. Serpinsky: Ж. Физ. Хим. (J. Phys. Chem.) **26**, 253 (1952).
3. D. B. Broughton: Ind. Eng. Chem. **40**, 1506 (1948).
4. W. K. Lewis, E. R. Gilliland, B. Chertow, W. P. Cadogan: Ind. Eng. Chem. **42**, 1319 (1950).

KONTINUIERLICHE GASCHROMATOGRAPHIE, III

Untersuchung des Adsorptionsgleichgewichtes eines Acetylen—Kohlendioxyd Gasgemisches

P. BENEDEK und L. SZEPESY

(Forschungsinstitut für Mineralöle und Erdgas, Budapest-Veszprém)

Eingegangen am 13. August 1955

Zusammenfassung

Verfasser untersuchten die Gleichgewichtsverhältnisse der Adsorption eines Acetylen-Kohlendioxyd-Gasgemisches an Aktivkohle Typ „Nuxit A". Zuerst wurde mittels eines Laboratoriumsapparates die Isotherme der reinen Komponenten aufgenommen, sodann mit Hilfe von Gasgemischen verschiedener Zusammensetzung die Gleichgewichtskurve Gas-Adsorptivum im ganzen Bereich der möglichen Zusammensetzungen ermittelt. Der zur Charakterisierung der Trennung benützte Parameter wurde, in Übereinstimmung mit den Literaturangaben, als konstant gefunden, unabhängig von der Zusammensetzung des Gasgemisches. Nach mehreren, bei verschiedenen Temperaturen durchgeführten Gleichgewichtsbestimmungen vermindert sich dieser Parameter in gewissem Maße mit steigender Temperatur.

Die gefundenen Gemischadsorptionsangaben könnten mit der von Lewis und Mitarbeitern bekräftigten Gleichung (4) gut dargestellt werden. Dieser Zusammenhang ist daher zur quantitativen Beschreibung der Gemischadsorption in befriedigender Weise brauchbar. Im späteren wurde er bei der Berechnung der Rektifizierzone des kontinuierlichen Gaschromatographierapparates angewandt.

Zwecks Untersuchung der quantitativen Verhältnisse der Gemischadsorption wurden die partiellen Isothermen, wie auch die adsorbierten Gasmengen, als eine Funktion der Zusam-

mensetzung der Gasphase dargestellt. Bei einer aus einem Gasgemisch erfolgten Adsorption wurden aus beiden Komponenten kleinere Mengen adsorbiert wie aus reinen Gasen, d. h. die Komponenten erniedrigen gegenseitig ihre Adsorptionswerte. Während aber die aus der schlechter adsorbierten Komponente adsorbierte Menge sich ganz bedeutend verminderte, blieb diese Wirkung bei der besser adsorbierten Komponente sehr unwesentlich.

Es muß endlich erwähnt werden, daß die von den Verfassern durchgeführten Laboratoriumsmessungen nicht mit dem Zweck geplant wurden, Angaben von wissenschaftlicher Genauigkeit zu bekommen. Verfasser haben sich nämlich das Ziel gesetzt, die zur Berechnung einer kontinuierlichen Gaschromatographierkolonne erforderlichen Gleichgewichtsangaben, wie auch die nötigen Zusammenhänge mit der zur Planung benötigten Genauigkeit zu bekommen.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ, III.

Исследование адсорпционного равновесия смеси ацетилена и двуокиси углерода

П. БЕНЕДЕК и Л. СЕПЕШИ

(Венгерский исследовательский институт нефти и природного газа, г. Будапешт-Веспрем.)

Поступило 13 августа 1955 г.

Резюме

Авторы изучали условия адсорпционного равновесия газовой смеси ацетилена и двуокиси углерода на активированном угле обозначения «НУКСИТ А». На лабораторной установке в динамических условиях построили изотерму чистых компонентов, а затем помощью смесей различного состава построили кривую равновесия поглощенного газа в диапазоне полного состава газа. В полном соответствии с литературными данными обнаружили, что фактор α, применяющийся для характеристики разделения, представляет собой — независимо от состава газа — постоянную величину. Согласно проведенным при различных температурах измерениям равновесия, фактор α несколько падает по мере повышения температуры.

Полученные данные относительно адсорпции авторам удалось хорошо изобразить помощью уравнения, подтвержденного работами *Люис* и сотрудников (4). Следовательно, эта зависимость является пригодной для количественного описания адсорпции из смеси, вследствие чего в дальнейшем ее использовали для расчета ректификационного участка газовой хроматографии непрерывного действия.

Для выяснения количественных условий, имеющих место при адсорпции из смеси, авторы изобразили парциальные изотермы и связанные количества в виде функции состава газовой фазы. В случае адсорпции из смеси из обоих компонентов потлощается меньше, чем в отдельности, следовательно компоненты взаимно снижают адсорпцию друг друга. Но пока количество менее адсорбирующегося компонента снижается в значительной степени, у хорошо адсорбирующегося компонента это влияние совершенно незначительно.

Dr. Pál **Benedek**
László **Szepesy**
Veszprém, Wartha Vince u. 2—6

DESULPHURISATION OF GAS OIL DISTILLATES BY ADSORPTION METHOD

J. VARGA and V. HESP

(Institute of High Pressure Research, Budapest)

Received October 29, 1955

The aim of the present work was to develop a chromatographic method allowing the separation of practically sulphur-free gas oil fractions, whereby the same chromatographic column may be used several times for desulphurisation upon intermediate regeneration. In this way the amount of the adsorbent required to desulphurise a given distillate can be reduced and a cyclic process can be carried out.

Sulphur compounds being polar substances, their separation by adsorption methods has been dealt with in several publications. However, this process was not used in practice, chiefly because sulphur compounds could be readily removed from the adsorbent surface owing to their great adsorption affinities, and required considerable amounts of the adsorbent for desulphurisation (100% on an average as referred to the raw material).

Adsorption techniques are of long standing in the petroleum industry. As far back as some 80 years ago, clay treating was first used in refining of lubricants. In 1897, DAY carried out testing of lubricating oils by chromatography [1].

Between 1900 and 1930, much work was done to study the removal of sulphur compounds from petroleum by various adsorbents such as bauxite, clay, silica gel, etc. Batch experiments were carried out, employing 50—100% by weight of adsorbent relative to the raw material [2—9].

Desulphurisation of gasolines was realised in pilot plant by EAGLE and RUDY [10], applying the cyclic adsorption technique. The adsorbent used was silica gel, and pentane was employed as elution liquid. The aromatic fraction rich in sulphur compounds was desulphurised by hydrogenation, and thereupon added to the sulphur-free fraction. The octane number of gasoline was thus increased.

Quite a number of experiments were also carried out for the adsorption desulphurisation of crudes and of fractions having higher boiling points than those of gasolines. Even the analytical separation of sulphur compounds present in petroleum distillates has been attempted. Extensive work was performed in this field by HARESNAPE, LOWRY and FIDLER [11]. Carrying on the investigations, the authors of this paper have also gone into the possibility of adsorption separation of some individual sulphur compounds. The results of the experiments were disclosed during the Physicochemical Meeting held at Szeged, Autumn 1954 [12].

Preliminary experiments

100 ml of narrow gas oil cut from Nagylengyel (28,5% of the "long" cut), boiling between 200°—300° C, was introduced into a standard ASTM chromatographic column (see p. 51), packed with 120 gr silica gel of an average particle size of 105 μ. Allowing the oil to penetrate the column, after approximately 1 hr, 200 ml water-free ethylalcohol was added on top of the column and passed through the silica gel by nitrogen pressure. The draining liquid was withdrawn by 2—3 ml cuts, the refractive indices measured, and the sulphur content determined. The chromatogram of the gas oil cut and the sulphur contents of the distillates are shown in Fig. 1.

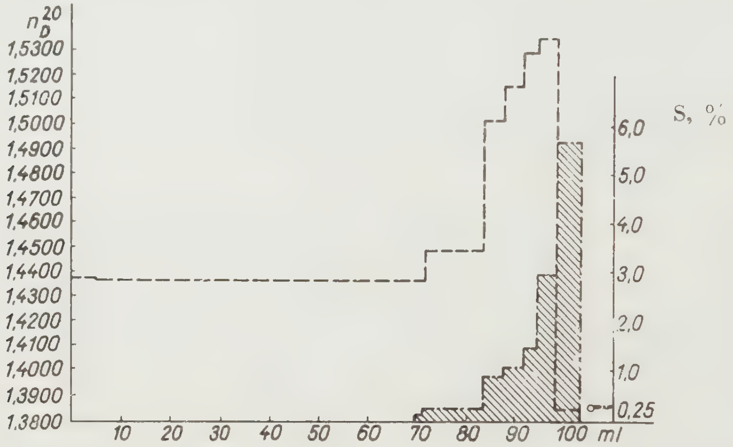


Fig. 1. Chromatogram of gas oil from Nagylengyel
100 ml gas oil (200°—300° C) ; 120 ml silica gel ; 200 ml abs. alcohol
— — — — Refractive index ; —·—·— Sulphur content of cut ; original sulphur content : 0,25%

The original sulphur content of the distillate amounted to 0,25%. It can also be seen in Fig. 1, that the cuts draining from the column up to 70 ml did not contain sulphur compounds at all. Upon the appearance of the aromatic compounds, however, the sulphur content rapidly increased. The largest quantities of sulphur compounds were detected in the last cut, which hardly contained anything else from the original gas oil distillate ; beside the sulphur compounds, mainly ethylalcohol, used for desorption, was present.

On the basis of the results, it has been stated that

70% feed may be desulphurised with an efficiency of 100%,
95% ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, 72%,
98,5% ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, 53,5%.

According to the above disclosed preliminary experiments, it seemed advisable to go into the matter thoroughly. In the course of the subsequent experiments, the authors have not only employed the "narrow" cuts of the preliminary experiments, but also the "long" cuts of gas oil distillates, generally used in industry.

Experimental

Specifications of gas oil cuts

	"Long" gas oil cut	"Narrow" cut boiling between 200° and 300° C
Density at 20° C	0,836	0,806
sulphur content	0,80% by weight	0,25% by weight
Engler distillation J. B. P.	153° C	182° C
5%	182	195
10%	197	200
20%	227	213,3
30%	253	222,4
40%	274	234,5
50%	296	245
60%	318	257
70%	339	268
80%	355	282,5
90%	366	305
95%	378	325
F.B.P.	380°C (96,5%)	325°C (97,0%)
Refractive Index n_D	1,4680	1,4510

Comparison of activities of various adsorbents

Although in the course of experiments with individual sulphur compounds it has been stated, both on the basis of heat of wetting data and the separations actually carried out, that silica gel seems to be most suitable for the chromatographic separation of sulphur compounds, it seemed necessary, for the sake of completeness, to investigate the behaviour of the gas oil distillates from Nagylengyel, when passed through columns packed with various adsorbents : activated carbon, clay, Brockmann's alumina, fuller's earth, bentonite, magnesia, activated bauxite, and silica gel.

Although the selectivity of activated carbon seems considerable on the basis of heat of wetting data, in the course of experiments with an activated carbon of Hungarian origin, marked as Nuxit LBS, having an average particle size of 105 μ, only very slight separation efficiency could be obtained. This is probably due to the fact, that the adsorbent was not wetted satisfactorily by the gas oil.

Only 35% of the original distillate could be recovered sulphur-free, when employing clay activated by hydrochloric acid.

Brockmann's alumina did not prove to be very useful either, partly because of its slight separation capacity and partly owing to the fact, that it adsorbs the sulphur compounds to be separated too strongly, so that they can hardly be removed from the column by ethanol.

Among the adsorbents investigated, fuller's earth had the greatest selectivity, bringing about the highest enrichment in sulphur compounds. However, it does not seem advisable to employ this adsorbent in a cyclic process, the draining time being very long (56 hrs. as against 6 hrs. of the experiments with silica gel). (See Fig. 2*a*).

The test with bentonite from Komlóska proved that the selectivity of this adsorbent is entirely unsatisfactory. This is also the case with magnesia.

Experimental results with activated bauxite (surface : 60 m^2/g) showed that the selectivity of this adsorbent is very good, similar to that of fuller's earth. A very long drainage time

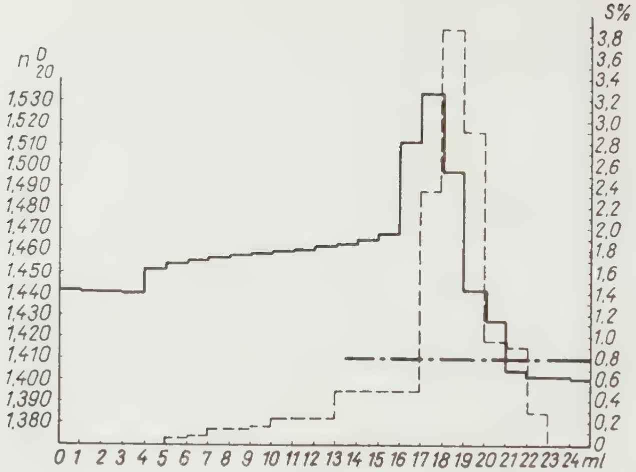


Fig. 2a. 20 ml gas oil from Nagylengyel; fuller's earth (105 μ) 50 ml; butanol 40 ml, small column; 56 hrs.

——— Refractive index; — — — — Sulphur content of cut; —·—·— Orig. sulphur content

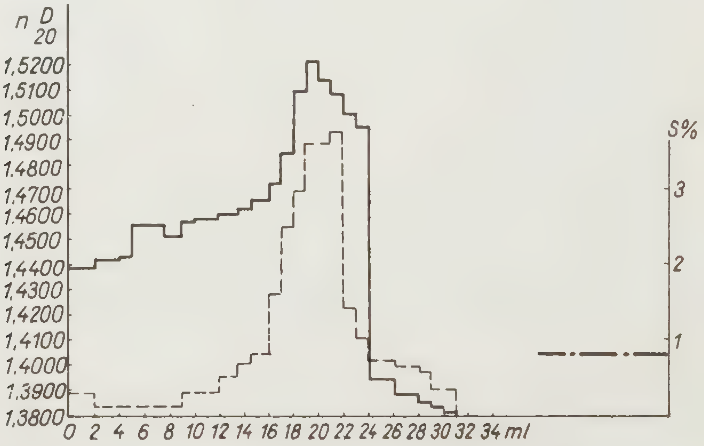


Fig. 2b. Gas Oil from Nagylengyel 25 ml; activated bauxite; 80 gr, ethanol 60 ml; small ASTM column, 96 hrs.

——— Refractive index; — — — — Sulphur content in fraction; —·—·— Original sulphur content

(96 hrs. as against 6 hrs. when employing silica gel under similar conditions) is also a serious drawback to this adsorbent. Desorption of the sulphur compounds from the adsorbent was carried out by water-free ethylalcohol (Fig. 2*b*).

Among the adsorbents investigated, it was silica gel which proved the most satisfactory in every respect, because the net efficiency of the desulphurisation operation was the greatest with this substance. From a practical standpoint, it seems very favourable that the sulphur compounds can be removed not only with alcohol but also with a less polar solvent, *e. g.* with benzene. This is of great importance, because in a cyclic process benzene can more easily be eliminated with pentane from the adsorbent than alcohol, and thus a convenient regeneration of the column can be carried out.

In the course of experiments it was found that the selectivity is advantageously influenced by the decrease of particle size of the adsorbent. In practice, however, it is essential that the particle size should not be too small, since this would involve increase of draining time.

As a result of several runs, silica gel of a particle size of 105 μ proved to be the most adequate, as with smaller particles the column resistance increased undesirably, whereas with larger ones, the decrease in selectivity was not adequately compensated by the gain in time.

Drying of silica gel, immediately before the experiments is of essential importance, as with increasing humidity the separation capacity decreases rapidly. Silica gel employed had been activated by drying for 5 hours, when it was found that the most active surface was developed in the temperature range of 180° to 300° C. Silica gel employed had an activated surface of 560 sq. meters/g.

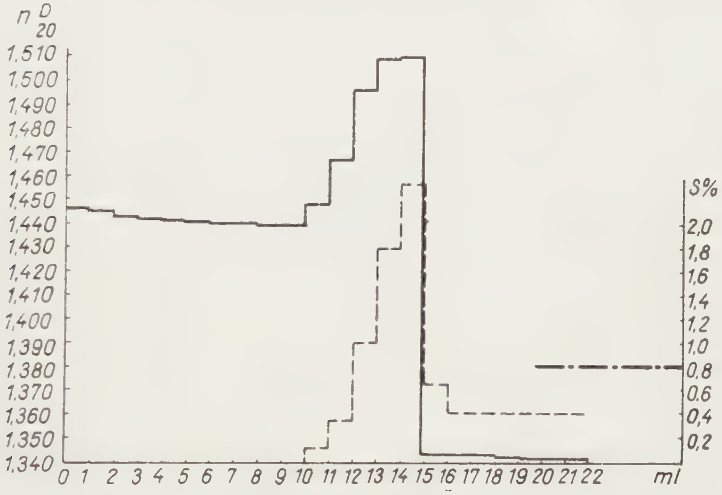


Fig. 3. Gas oil from Nagylengyel 20 ml; silica gel (105 μ) 50 ml; methanol 30 ml; small column, 3 hrs.

——— Refractive index; — — — Sulphur content of cut; —·—·— Original sulphur content

Adequate separation could also be performed with a mixture of silica gel and bauxite, but the separation time was much longer than that required with gas oil adsorbed by silica gel alone.

Selection of solvent

Experiments to choose proper solvents were carried out with the "long" cut gas oil distillate from Nagylengyel, in a 75 cm long column, packed with silica gel.

For desorption purposes, methanol, ethanol and butanol (Figures 3, 4 and 5) proved to be satisfactory, but the desorbing agents could not be removed perfectly from the surface of the adsorbent, and so the column could be used only once with these solvents. The results obtained with mixtures of methanol-benzene were not satisfactory either (Figures 6 and 7).

Employing benzene alone, the efficiency of desulphurisation proved to be as high as with desorption by alcohol. Use of benzene against alcohol is justified as follows:

1. The efficiency of desulphurisation does not decrease with the yield to such an extent as is the case when employing various alcohols.

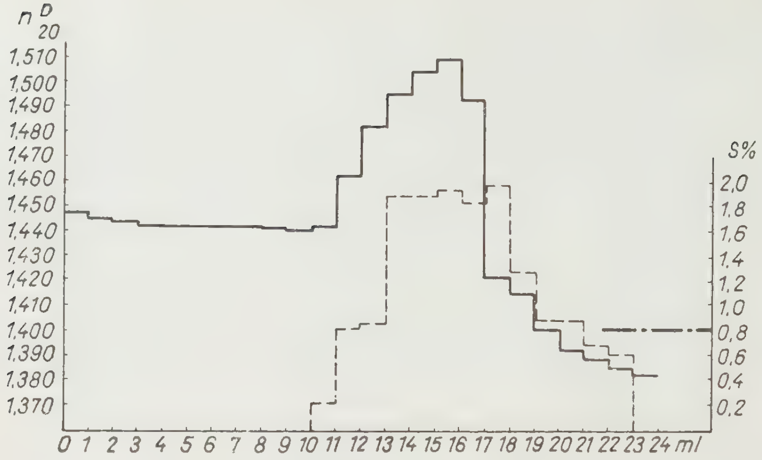


Fig. 4. Gas oil from Nagylengyel 20 ml ; silica gel (105 μ) 50 ml ; abs. alcohol 50 ml ; small column, 3,5 hrs

——Refractive index; — — — Sulphur content of cut; —·—·— Orig. sulphur content

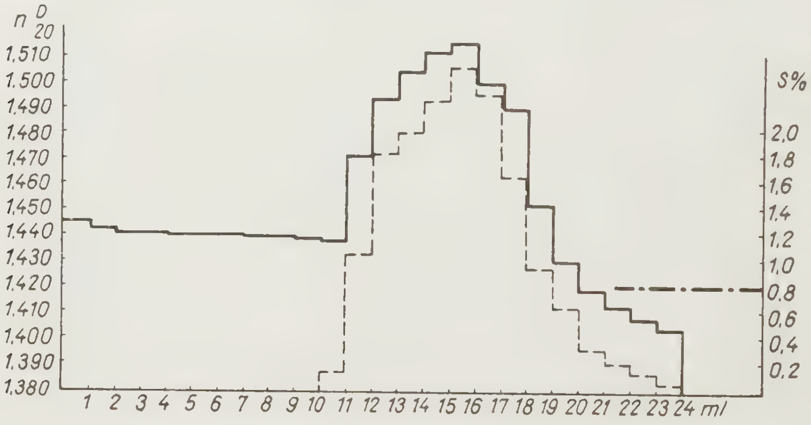


Fig. 5. Gas oil from Nagylengyel 20 ml ; silica gel (105 μ), 50 ml; butanol, 40 ml ; small column 3 hrs.

——Refractive index ; — — — — Sulphur content of cut ; —·—·— Orig. sulphur content

2. A large part of the sulphur compounds leave the adsorbent together with the solvent separated from the oil.
3. Benzene may be removed completely from the surface of the adsorbent by pentane, or light gasoline, rendering possible regeneration of the column.

Table I shows the correlation between desulphurisation efficiency and yield in desulphurisation processes with silica gel. The desulphurisation efficiency is related to the sulphur content of the feed stock.

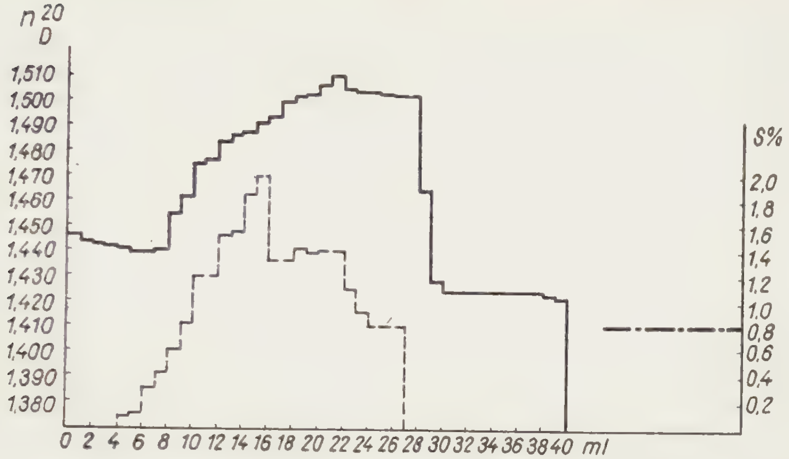


Fig. 6. Gas oil from Nagylengyel 20 ml; silica gel (105 μ) 50 ml; methanol 20 ml + benzene 20 ml; small column 3 hrs.

——Refractive index; — — — — Sulphur content of cut; —·—·— Orig. sulphur content

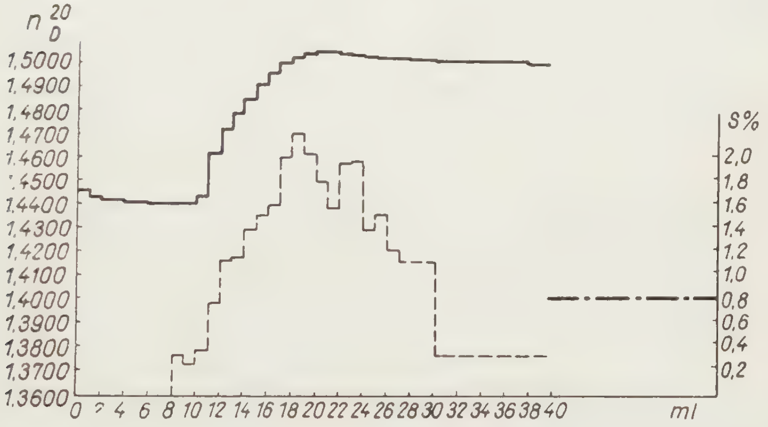


Fig. 7. Gas oil from Nagylengyel, 20 ml: silica gel (105 μ) 50 ml; methanol 10 ml + benzene 30 ml; small column 3 hrs.

—— Refractive index; — — — — Sulphur content of cut; —·—·— Orig. sulphur content

Factors influencing separation

Having selected the most satisfactory adsorbent and solvent, many experiments were carried out to establish the best separation conditions. In the course of our investigations, the influence of the following factors was studied: column dimensions, solvent : oil ratio, oil : adsorbent ratio, temperature and pressure.

The influence of column dimensions was studied in three different types of columns, the data of which are summarized in Table II.

Table I

Variation of desulphurisation efficiency with yield

Desorbing solvent	Yield % (ref. to feed)	Sulphur content of product, % by weight	Desulphur. eff., per cent, rel. to orig. S content
Methanol	50	0,01	99,4
	60	0,12	84,5*
	70	0,40	50,0
	80	—	—
	90	—	—
Ethanol	50	0,00	100,0
	60	0,08	89,4
	70	0,27	66,2
	80	0,47	41,1
	90	0,63	21,1
Butanol	50	0,00	100,0
	60	0,10	87,7
	70	0,35	56,0
	80	0,61	25,0
	90	0,76	5,5
Methanol-benzene	50	0,05	93,2
	60	0,14	82,5
	70	0,28	65,0
	80	0,42	47,4
	90	0,57	28,8
Benzene	50	0,00	100,0
	60	0,11	86,7
	70	0,25	68,2
	80	0,40	50,0
	90	0,52	34,8

Note: "Small" column of 75 cm length.
50 g silica gel of 105 μ particle size.
20 ml gas oil from Nagylengyel (180—380° C).

* When desorbing with methanol, the desulphurisation efficiencies corresponding to yields of 80 and 90% were not calculated, as only 15 ml was recovered from the feed of 20 ml gas oil. The products of 16 and 18 ml, corresponding to yields of 80 and 90% therefore also contained methanol.

Table II

Dimensions of chromatographic columns

	"Small" column of 75 cm length	Small ASTM column	Column of 195 cm length
Upper container	30 × 150 mm	30 × 250 mm	30 × 250 mm
Wide section	16 × 200 mm	16 × 400 mm	16 × 300 mm
Narrow section	8 × 400 mm	8 × 800 mm	8 × 1400 mm

Experiments to select the best solvent and adsorbent were carried out in the 75 cm long column shown in Table II. Experiments in the "small" ASTM column, employing benzene as a solvent, proved that increasing silica gel quantities, as well as decreasing column diameter, or increasing column length result in sharper separations.

Separation efficiencies may be taken from Figures 8, 9 and 10, and from Table III.

Figs. 8—10 illustrate that the amounts of completely sulphur-free products were as follows :

with 75 cm long column	50%
with ASTM column	63%
with 195 cm long column	66%

It can be seen from the shape of the chromatograms in Figs. 8, 9 and 10, that only a little more sulphur-free product is obtained in the column of 195 cm length, than in the ASTM column, and the enrichment in sulphur content is only slightly higher.

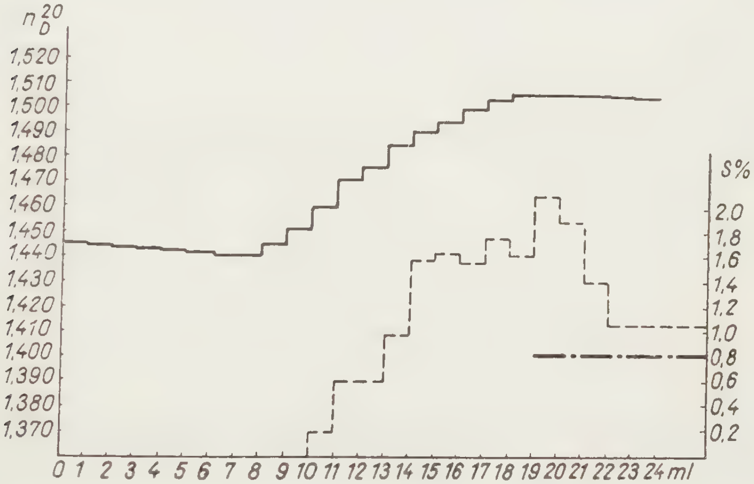


Fig. 8. Gas oil from Nagylengyel 20 ml ; silica gel (105 μ) 50 ml ; benzene 30 ml ; small column
——— Refractive index ; — — — Sulphur content of cut ; —·—·— Orig. sulphur content

As a consequence of these results, it can be stated that the selectivity depends, in the first place, on column length. Employing the same amount of silica gel in a narrower and longer column, better separation can be achieved than in a shorter column with larger diameter.

Changing the amount of solvent used for the displacement of sulphur compounds, 200% by vol. of solvent (related to raw material), proved to be the most suitable ratio. At smaller solvent : oil ratios the amount of sulphur-free distillates decreases, while the separation is not greatly improved by employing more solvent.

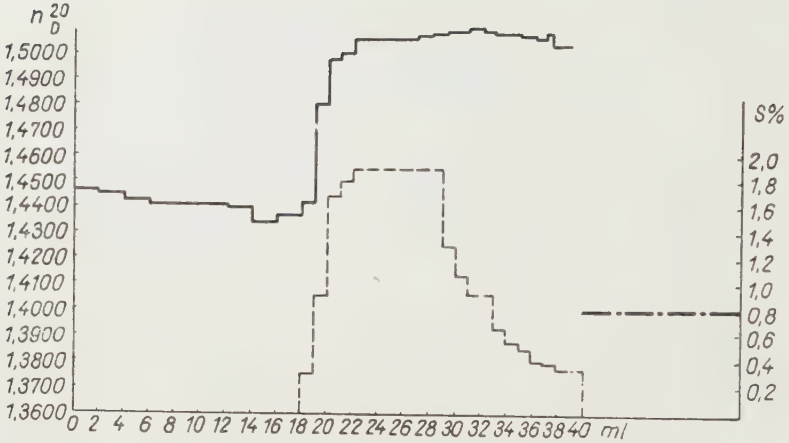


Fig. 9. Gas oil from Nagylengyel 30 ml; silica gel (105 μ) 80 ml; benzene 60 ml; small ASTM Column, 8 hrs.

——— Refractive index; — — — Sulphur content of cut; —·—·— Orig. sulphur content

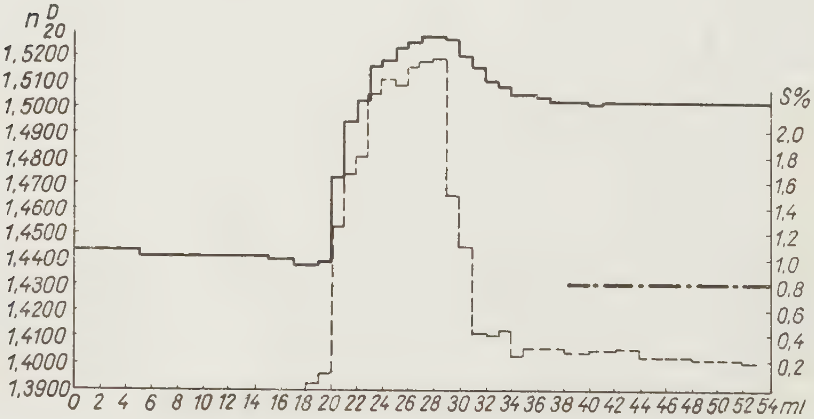


Fig. 10. Gas oil from Nagylengyel; silica gel (105 μ) 80 ml; benzene 60 ml; column of 2 ml length; 18 hrs.

——— Refractive index; — — — Sulphur content of cut; —·—·— Orig. sulphur content

Table III

Adsorption desulphurisation of gas oil from Nagylengyel in columns of various sizes

	Yield, %, related to feed stock	Sulphur content of product in % by weight	Desulphurisation effic. rel. to orig. sulphur content in %
Small column of 75 cm length*	50	0,00	100,0
	60	0,11	86,7
	70	0,25	68,2
	80	0,40	50,0
	90	0,52	34,8
Small ASTM column**	50	0,00	100,0
	60	0,00	100,0
	70	0,14	82,6
	80	0,35	55,6
	90	0,53	34,0
Column of 195 cm length**	50	0,00	100,0
	60	0,00	100,0
	70	0,06	92,5
	80	0,34	57,6
	90	0,53	34,0

* 20 ml gas oil from Nagylengyel,
40 ml benzene,
50 g silica gel (105 μ).

** 30 ml gas oil from Nagylengyel,
60 ml benzene,
80 ml silica gel (105 μ).

In order to establish the influence of the ratio silica gel : oil, experiments were conducted on the "small ASTM" column, by charging to 80 ml silica gel various amounts of oil (between 10 and 50 ml). The most satisfactory ratio silica gel : oil proved to be 80 : 30.

The time requirement of characteristic experiments is shown in Table IV.

Table IV

Time requirement of experiments

	Small column of 75 cm length	ASTM column	Column of 195 cm length
Adsorbent	50 g silica gel (105 μ)	80 g silica gel (105 μ)	80 g silica gel (105 μ)
Feed stock	20 ml gas oil from Nagylengyel	30 ml gas oil from Nagylengyel	30 ml gas oil from Nagylengyel
Desorption solvent	40 ml benzene	60 ml benzene	60 ml benzene
Time-requirement of experiment	3 hours	8 hours	15 hours

In order to decrease the time required for desulphurisation, an increase of the pressure was attempted, but it was found that upon increasing the pressure, the selectivity decreases. Another method was therefore chosen to speed up the separation process, *viz.* experiments were made increasing the column diameter.

Gas oil of 300 ml was fed on to a column of 800 g silica gel, packed into a metal tube of 150 cm length and 3 cm diameter. On an average, 60—65% sulphur-free distillate could be separated from the "long" gas oil cut of Nagylengyel also on this column. The desulphurisation of 300 ml gas oil only took 3 hours, employing the metal column, as against 6 hours required by the experiments on the "small ASTM" column, where only 30 ml gas oil was desulphurised in one run.

Similarly, to decrease the process time, the column was previously wetted with pentane of the same quantity as that of the feed stock.

As a result of these experiments, it was established that wetting of the column with pentane decreases the passing time of the liquid by 25—30%.

The influence of change of temperature on the separation was studied on the gas oil distillate from Nagylengyel, boiling between 200° and 300° C. Experiments were carried out in the temperature range of 0° and 70° C, at intervals of 10° C, on an ASTM column, packed with 80 ml silica gel of 105 μ average particle size. 30 ml gas oil was fed on to the column. Upon draining, desorption was carried out with 60 ml benzene. Results are collected in Table V.

Table V

Influence of temperature variations on separation

Temp.	Yield of sulphur-free prod. %	Max. refr. index n_D^{20}	Separation time hr.
0° C	73	1,5090	8
10° C	73	1,5080	7
20° C	73	1,5100	6
30° C	73	1,5100	5,5
40° C	76	1,5250	5
50° C	80	1,5310	4,5
60° C	80	1,5300	4
70° C	76	1,5200	3,25

It can be seen from the data included in Table V that a perceptible change in the separation takes place above room temperature at 40° C. The quantity of the sulphur-free distillate increases from the original 73 to 76%, and at temperatures of 50° and 60° C even to 80%. A characteristic feature of the separation is the considerable change in the refractive index curve of the sulphur-containing aromatic part, as against the original curve and, as far as it can be concluded from the increase of refractive index, the separation becomes sharper. The most favourable operating conditions can be realised between 40° and 60° C. By further increasing the temperature, however, the amount of the sulphur-free distillate begins to decrease.

Temperature increase, naturally, involves the decrease of the time required by the experiments. The separation time is at room temperature (as against the original 6 hrs.) only 5 hrs., at 40° C, 4,5 hrs. at 50° C, 4 hrs. at 60° C, and finally, about 3,25 hrs. at 70° C.

The favourable effect of temperature increase is in all probability due to the fact that at higher temperatures both diffusion and desorption accelerate which, in turn, increases selectivity. At the same time, the strength of adsorption decreases, and above certain temperature, this adverse effect exceeds the effect of accelerated desorption, involving improved selectivity. It is probable that the temperature functions of the adsorption affinities of various compounds present in gas oil distillates are not identical, and the difference between adsorption affinities of individual substances is the greatest at 50° C.

Below room temperature, selectivity does not decrease remarkably, but the draining time is longer than at room temperature, as proved by runs conducted at 10° and 0° C.

Regeneration of adsorption column

In the course of our adsorption desulphurisation experiments, the adsorption capacity of the adsorbent and the adsorption affinity of the desorbing liquid were set in such a way as to attain complete removal of the desorbing liquid from the surface of the adsorbent upon desorption of the sulphur compounds, involving repeated use of the column for desulphurisation after subsequent regeneration.

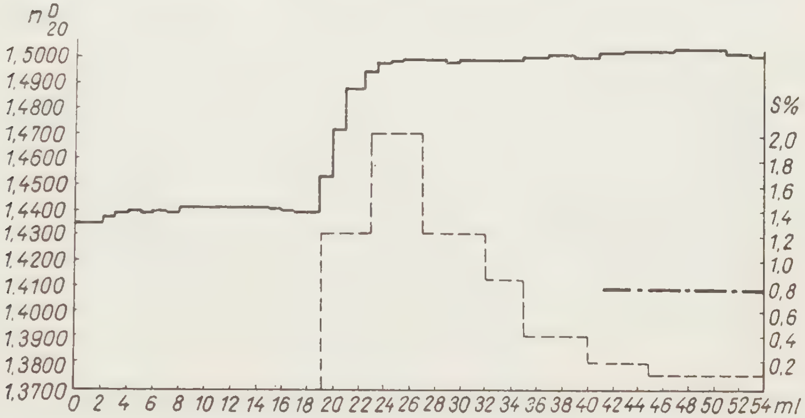


Fig. 11. Gas oil from Nagylengyel 30 ml; silica gel (105 μ) 80 ml; benzene 60 ml; small ASTM column 8 hrs.

——— Refractive index; — — — Sulphur content of cut; —·—·— Orig. sulphur content

In laboratory experiments, therefore, regeneration of the silica gel column was attempted with pentane.

In the above described experiments, alcohol was first used for desorption of sulphur compounds, but this solvent could not be removed readily from the silica gel surface with pentane. Upon desorption of alcohol with pentane, the selectivity of the column was practically destroyed.

After benzene displacement, elution by pentane gave favourable results, and the same separation efficiency could be achieved subsequently in the column as in the first experiment.

Summarizing the results, our operating method can be best characterized as follows :

1. an ASTM chromatographic column was packed with 80 g of silica gel of an average particle size of 105 μ,
2. silica gel was wetted with 30 ml of pentane,

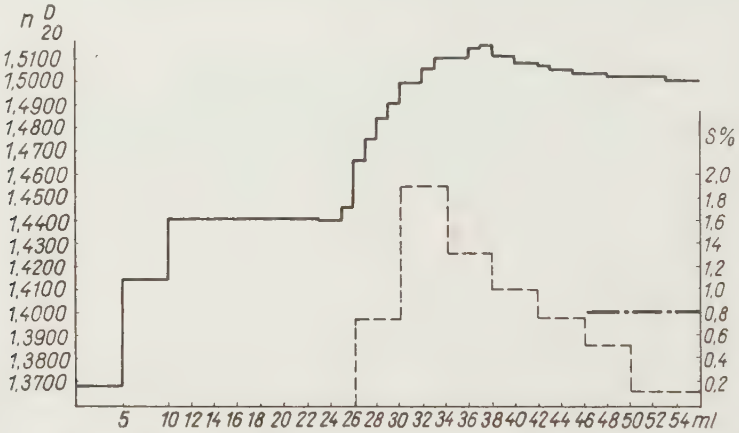


Fig. 12. Gas oil from Nagylengyel 30 ml ; Silica gel (105 μ) 80 ml ; benzene 60 ml ; small ASTM column, 6 hrs.

——— Refractive Index ; — — — Sulphur content of cut ; —·—·— Original sulphur content

3. 30 ml of gas oil was charged on the column,
4. the chromatogram was developed with 60 ml of benzene,
5. the column was regenerated with 90 ml of pentane.

On an average, the process takes 6 hrs., while the regeneration lasts 2—4 hrs. As for regeneration, 50 experiments were carried out by alternately desulphurising gas oil and subsequently regenerating the column. Two characteristic chromatograms of these runs are given in Figs. 11 and 12. The chromatograms show that selectivity did not vary considerably during the first experiments ; after the 13th test, however, it began to decrease slowly. For thorough regeneration of the column, therefore, 120 ml absolute alcohol was employed after experiment 15. Thereupon, desulphurisation experiments were continued, using pentane as a regenerating substance after each test.

The authors wish to express their appreciation to Mrs. J. Barabás, Miss É. Kocsis and Mr. L. Kótai for having carried out numerous experiments and sulphur determinations.

SUMMARY

Results of adsorption desulphurisation experiments carried out with two Hungarian gas oil fractions from Nagylengyel are given.

By testing various adsorbents, it was established that silica gel is the most suitable substance for desulphurisation purposes. In one test, 30 vol. of gas oil may be fed on to 80 vol. of silica gel. To displace the compounds separated by adsorption, 200% by volume of benzene, (related to the feed) passed through the column by means of 0,5 atm. excess pressure of nitrogen, proved entirely satisfactory, as also the most strongly adsorbed gas oil components could be displaced from the silica gel by this solvent, whereupon the solvent could completely be desorbed by pentane (300 % by volume. related to the feed), thus rendering the regeneration of the column possible.

In order to establish the number of cyclic refining processes which may be carried out in one column, a run of 50 experiments was made. Inserting some regeneration operations, the separation capacity did not decrease to a considerable extent, even after the 50th experiment. The yield of sulphur-free product was, however, by 5% less than in the first experiment.

Investigating temperature variations, 40°—60° C proved to be the optimum temperature range for this separation. It is desirable to increase the temperature with a view to processsing time. A decrease in the time required by desulphurisation of a given quantity of gas oil may be brought about most effectively by increasing the dimensions of the chromatographic column.

Sharp separation depends in the first place on the length of the column, while the capacity, *i. e.* the quantity of distillate which can be chromatographed in a given time, increases with increasing diameter.

The following products may be recovered from the long gas oil cut from Nagylengyel (original sulphur content 0,8%), by the above method in an ASTM column:

Yield 60%, sulphur content	0,00%
Yield 70%, sulphur content	0,14%
Yield 80%, sulphur content	0,35%

Better desulphurisation efficiency can be achieved employing longer columns.

Summarizing the results of laboratory experiments, it can be stated that the gas oil distillates from Nagylengyel may be desulphurised very effectively by a cyclic adsorption process. The sulphur compounds leave the surface of silica gel partly with the aromatic compounds, partly together with the desorption solvent, the aromatic compounds are thus removed by this technique together with the sulphur compounds of the distillates. If the individual cuts are separately collected, subsequent to appearance of sulphur compounds, an aromatic-free product with high cetane number can be obtained at very favourable desulphurisation efficiencies.

LITERATURE

1. N. Day: Proc. Am. Phil. Soc. **36**, 112 (1897).
2. N. Richardson, N. Wallace: J. Soc. Chem. Ind. **21**, 316 (1902).
3. N. Gilpin, N. Bransky: Am. Chem. J. **44**, 251 (1910).
4. N. Dunstan, N. Thole, N. Remfry: J. Soc. Chem. Ind. **43**, 179, I (1924).
5. H. J. Waterman, J. N. Perquin: Brennstoff Chem. **6**, 255 (1925).
6. H. J. Waterman, M. J. Tussenbrock: ibid., **8**, 397 (1928).
7. A. E. Dunstan, F. B. Thole: British Patent 186955 (1921).
8. P. Borgstrom, R. W. Best, J. C. McIntire: Ind. Eng. Chem. **22**, 87 (1930).
9. G. E. Woodward: ibid., **21**, 693 (1929).
10. N. Eagle, N. Rudy: ibid., **42**, 1294 (1950).
11. N. Haresnape, N. Fidler, N. Lowry: ibid., **41**, 2691 (1949).
12. V. Hesp, Mrs. J. Barabás: Magyar Kém. Lapja, **10**, 269 (1955).

ENTSCHWEFELUNG VON GASÖLDESTILLATEN DURCH ADSORPTIONSVERFAHREN

J. VARGA und V. HESP

(Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 29. Oktober 1955

Zusammenfassung

Es werden die Ergebnisse von Entschwefelungsversuchen beschrieben, die mit dem Gasöl aus Nagylengyel (Sdp. 180—380° C) nach dem neu entwickelten Adsorptionsverfahren durchgeführt wurden.

Es konnte festgestellt werden, daß unter den verschiedenen Adsorbenten Silikagel das geeignetste Entschwefelungsmittel ist. Auf 80 Raumteile Silikagel kann man auf einmal 30 Raumteile Gasöldestillat aufgießen. Zur Verdrängung der durch Adsorption getrennten Verbindungen bewährte sich am besten Benzol (200 Vol.%, berechnet auf das Rohmaterial), mit einem 0,5 atm. Stickstoffgas-Überdruck durchgepreßt. Dieses Lösungsmittel entfernt nämlich auch die am stärksten adsorbierten Gasölkomponenten von der Oberfläche des Silikagels und kann dann vollkommen mit Pentan (auf Rohmaterial berechnet 300 Vol.%) desorbiert werden. Dadurch wird das Regenerieren der Säule ermöglicht.

Eine aus 50 Versuchen bestehende Versuchsreihe wurde mit der Zielsetzung durchgeführt, die Anzahl der mit einer Säule ausführbaren cyklischen Raffinierungen zu bestimmen. Die Abtrennungsfähigkeit der Säule verminderte sich nach dem fünfzigsten Versuch nur in unbeträchtlichem Maße (die Ausbeute an schwefelfreiem Produkt war um 5% niedriger), wenn einige Regenerieroperationen zwischengeschaltet wurden.

Bei dem Variieren der Temperatur wurde beobachtet, daß sich das Temperaturintervall 40—60° am besten bewährte. Es schien vorteilhaft, die Temperatur auch betreffs der Länge des Prozesses zu erhöhen. Die Vergrößerung der Dimensionen der Chromatographiersäule ist der erfolgreichste Weg zur Verkürzung der zur Entschwefelung einer gegebenen Menge Gasöls benötigten Zeitdauer.

Die Schärfe der Abtrennung hängt hauptsächlich von der Länge der Säule ab, während sich die Kapazität und die Menge des in einer gegebenen Zeitdauer chromatographierbaren Destillats parallel mit dem Durchmesser der Säule erhöhen.

Mit Hilfe der entwickelten Arbeitsmethode konnte aus dem ursprünglich 0,8% Schwefel enthaltendem »langen« Gasöldestillat aus Nagylengyel durch eine »ASTM« Säule ein Produkt mit 0,0%-S-Gehalt bei 60% Ausbeute, ein Produkt mit 0,14% S-Gehalt bei 70% Ausbeute und ein Produkt mit 0,35% S-Gehalt bei 80% Ausbeute abgetrennt werden.

Die Anwendung einer längeren Säule führt zu erhöhten Entschwefelungsausbeuten.

Die Ergebnisse der in Laboratoriumsmaßstab durchgeführten Versuche zusammenfassend bestätigen Verfasser, daß die Gasöldestillate aus Nagylengyel durch das Adsorptionsverfahren in einem cyklischen Arbeitsgang mit vorzüglicher Ausbeute entschwefelt werden können. Die Schwefelverbindungen verlassen die Oberfläche des Silikagels zum Teil mit den aromatischen Verbindungen, zum Teil aber mit dem desorbierenden Lösungsmittel. Diese Methode vereinigt dadurch die Entschwefelung der Destillate mit dem Entfernen der aromatischen Schwefelverbindungen. Wenn man die einzelnen Fraktionen nach dem Erscheinen des Schwefelgehaltes getrennt auffaßt, so erhält man mit einer besonders vorzüglichen Entschwefelungs-Ausbeute ein auch von aromatischen Verbindungen freies Produkt mit einer hohen Cetanzahl.

ОБЕССЕРИВАНИЕ ДЕСТИЛЛАТОВ ГАЗОВОГО МАСЛА МЕТОДОМ АДСОРПЦИИ

Й. ВАРГА и В. ХЕСП

(Исследовательский институт высоких давлений, г. Будапешт.)

Поступило 29 октября 1955 г.

Резюме

В работе приводятся результаты опытов по обессериванию кипящего между 180—380° С надьлендьельского газового масла путем адсорпции.

В процессе опытов установлено, что из различных адсорбентов для обессеривания самым подходящим оказывается силикагель. На 30 объемных частей силикагеля можно налить сразу 80 объемных частей дестиллата газового масла. Для вытеснения разделен-

ных адсорпцией соединений самым удобным оказалось применение бензола (200 объемных процентов от количества сырья), продутого потоком азота 0,5 атмосферного сверхдавления. Данным растворителем можно удалить из поверхности силикагеля даже и очень сильно адсорбированные компоненты газового масла, при чем сам растворитель совершенно десорбируется с помощью пентана (300 объемных процентов от количества сырья), что позволяет регенерацию колонны.

Для определения числа циклических рафинаций, осуществляемых на одной колонне проведена серия экспериментов, состоящая из 50 опытов. При условии включения нескольких регенерирующих операций разделяющая способность колонны не снижалась в значительной степени даже после 50-го опыта (выход обессеренного продукта оказался на 5% меньше).

В процессе изменения температуры авторы обнаружили, что разделение является наилучшим при 40—60° С. Температуру целесообразно повышать и с точки зрения длительности процесса. Снижение длительности времени, необходимого для обессеривания данного количества газового масла, достигается лучше всего увеличением размеров хроматографирующей колонны.

Резкость разделения в первую очередь зависит от длины колонны, а емкость и количество хроматографируемого за данный промежуток времени дестиллата возрастает с увеличением диаметра колонны.

При помощи разработанного авторами метода из «длинного» дестиллата надьлендьельского газового масла (исходное количество серы которого равно 0,8%) на колонне «ASTM» удается разделить следующие продукты:

при 60%-ом выходе продукт с 0,00% содержанием серы
,, 70%-ом ,, ,, с 0,14% ,, ,,
,, 80%-ом ,, ,, с 0,35% ,, ,,

В случае более длинной колонны эффективность обессеривания повышается. На основании результатов лабораторных опытов авторы делают заключение, что дестиллаты надьленьдьельского газового масла поддаются обессериванию методом адсорпции в циклическом процессе с очень хорошим выходом. Серосодержащие соединения удаляются с поверхности силикагеля отчасти с ароматическими соединениями, отчасти же с десорбирующим растворителем, следовательно данный прием объединяет обессеривание дестиллатов с удалением ароматических соединений. Если отдельные фракции после появления серы собирать в отдельности, то с очень высокой эффективностью обессеривания получаются продукт с высоким центановым числом, который не содержит ароматических соединений.

Vilmos Hesp, 9, Haslemere Gardens, Oxford, England

SYNTHETIC LINEAR POLYMERS, III.*

PREPARATION OF POLYETHYLENEGLYCOL MALEATE PHTHALATE-METHYLMETHACRYLATE COPOLYMERS SETTING AT ROOM TEMPERATURE. AND INVESTIGATION OF SOME OF THEIR PROPERTIES

I. Rusznák, I. Géczy and M. Répási

(Institute of Practical Chemistry, Technical University, Budapest)

Received November 15, 1955**

Introduction

Our intention was to prepare a transparent, processable contact resin setting at room temperature and composed of ethylene glycol, maleic anhydride, phthalic anhydride and methyl methacrylate. Relatively few data can be found in the literature [1, 2] relating to contact resins composed of such components.

Ellis [3] was the first in preparing a contact resin from ethylene glycol maleate, using styrene as comonomer.

This product was unsuitable for industrial purposes due, on one hand, to the brittleness and rigidity of the obtained product and, on the other hand, to the viscosity (consistency) of the starting mixture, and the poor mutual solubilities of the unsaturated polyester and the monomer.

Certain unsaturated polyester resins — as *e.g.* polyethylene glycol maleate — are nearly solid at room temperature due to considerable secondary forces acting between the unsaturated chains, further they are opaque, owing to the partial cristallinity of chains, and they are insoluble in the monomer.

These unfavourable properties may, however, be modified by decreasing. the cristallinity, *e. g.* by substituting one part of maleic anhydride by phthalic anhydride or ethylene glycol by diethylene glycol [4].

In developing the network structure of the resin, the quality and quantity of the comonomer, as well as the conditions of copolymerization should be chosen adequately [5].

For reasons of economy, generally, styrene is used as a comonomer, methyl methacrylate being applied rarely since it copolymerizes, according to some authors much more slowly [6] with unsaturated polyesters.

Peroxides (benzoyl peroxide) are generally used as initiators to harden the contact resins setting at room temperature, and tertiary amines (diethyl or dimethyl aniline) as promoters [7—11].

---

* Synthetic linear polymers, II: Faserforsch. und Textiltechn. 7, 490 (1956).

** Presented May 24, 1957 by Z. Csűrös.

The chemical reaction of the system peroxide-amine has first been discussed by GAMBARJAN [12].

In our experiments unsaturated polyesters were prepared from ethylene glycol, with mixtures of maleic anhydride and phthalic anhydride in proportions of 1,0 : 0 (I), 0,8 : 0,2 (II) and 0,6 : 0,4 (III). The acid number in every case was 50—60. Unsaturated polyesters heated to 40° C had been mixed with methylmethacrylate in a proportion of 70 : 30. In the case of polyesters containing phthalic anhydride the mixture contained also 1,5% styrene, in order to promote dissolving. Namely, pure methylmethacrylate is miscible with polyester resins containing no phthalic anhydride, whereas styrene only with polyester resins containing phthalic anhydride.

Resin mixtures prepared in this way were treated in informatory tests with initiator-activator systems at room temperature. The setting times of the mixture polyester(II)-methacrylate at room temperature in the presence of benzoyl peroxide and dimethyl aniline, as well as of diethyl aniline are shown in Table I (time necessary to lose fluidity according to MATSUI [13] : time of gelatinization, and time of solidification : time of polymerization).

Table I

Effect of the systems diethyl aniline-benzoyl peroxide and dimethyl aniline-benzoyl peroxide, respectively, on the time of gelatinization and polymerization, at 25° C in the case of a given composition of unsaturated polyester-monomer

Promoter 0,5%	Polyester II g	Comonomer g	Benzoyl peroxide g	Time of gelatinization, minutes	Time of polymerization, minutes
Diethyl aniline	70	30	2,0	3	5
Dimethyl aniline	70	30	2,0	5	18

According to the data of Table I setting takes place already at room temperature under the influence of benzoyl peroxide and dimethyl, resp. diethyl aniline. Methyl methacrylate may be employed as comonomer ; diethyl aniline seems to be a more effective promoter than dimethyl aniline.

When varying the ratio peroxide : diethyl aniline at a constant proportion of polyester-monomer, the rate of copolymerization reaches a maximum at a ratio 2 : 1 (see table II ; cf. [14]).

In order to avoid immediate polymerization and formation of stresses, respectively, in the product, a proportion of initiator-promoter of 1 : 0,25 was used. On increasing the quantity of the system, the times of gelatinization and of polymerization were reduced in conformity with PARKIN's [15] data, whereas heat development (see table III) increased.

Table II

Variation of times of gelatinization and of polymerization as a function of the proportion of initiator-promoter, at 25° C in the case of a given composition of polyester-comonomer

(70 parts of unsaturated polyester II, 30 parts of methyl methacrylate, 0,5% of benzoyl peroxide; promoter: diethyl aniline)

Proportion initiator-promoter	Time of gelatinization, minutes	Time of polymerization, minutes
1 : 0,25	85	10
1 : 0,5	40	6
1 : 1	140	20

Table III

Effect of the total quantity of system initiator-promoter on the times of gelatinization, and of complete solidification, further on the maximum heat of the reaction mixture, in the case of a stable proportion (4 : 1) *of initiator-promoter*

(70% unsaturated polyester II — 30% monomer)

Benzoyl peroxide %	Diethyl aniline %	Time of gelatinization, minutes	Time of polymerization, minutes	Maximum temperature
0,5	0,125	180	30	76
1,0	0,25	30	7	120
2,0	0,5	3	5	135

The effect of substituting the maleic acid component of the unsaturated polyester by phthalic acid on the time of gelatinization, as well as on the maximum heat development were further examined. The results obtained at 25° C in mixtures with proportions of unsaturated polyester : comonomer of 70 : 30 which contained 1% initiator and 0,25% promoter are shown in Table IV.

Table IV

Effect of composition of unsaturated polyester on copolymerization

	I 100% maleic acid, 0% phthalic acid	II 80% maleic acid, 20% phthalic acid	III 60% maleic acid, 40% phthalic acid
Time of gelatinization, minutes	83	30	40
Time of polymerization, minutes ...	10	7	20
Maximum temperature, °C	80	120	70

The rate of the setting reaction and heat development show a maximum due probably to steric factors. The maximum heat development depends, as is well-known, considerably on the composition of the mixture [16].

The data relating to the chemical properties and impact stresses of the three resins are summarized in Tables V and VI.

Table V

Chemical resistivity of polyethylene glycol maleate phthalate—methylmethacrylate copolymers, at varying proportions of maleic acid—phthalic acid

	Acid uptake, % by weight		Alkali uptake, % by weight		Water uptake, % by weight	
	2 days	7 days	2 days	7 days	2 days	7 days
I. 100% maleic acid ..... 0% phthalic acid ...	0,30	0,55	—1,87	—2,60	0,23	0,65
II. 80% maleic acid ..... 20% phthalic acid ...	0,17	0,36	—2,07	—2,87	0,18	0,40
III. 60% maleic acid ..... 40% phthalic acid ...	0,27	0,47	—1,53	—2,73	0,19	0,80

The chemical resistance of all three types has been tested with the aid of testing rods of standard dimensions.

Table VI

Impact stresses of polyethylene glycol maleate phthalate—methylmethacrylate copolymers as a function of the composition

Composition	Impact stress
I.	10,4 kgcm/cm^2
II.	3,1 kgcm/cm^2
III.	10,83 kgcm/cm^2

The partial substitution of maleic acid by phthalic acid initially decreases, then again rises the values of uptake of acid and water (steric hindrance?) while impact stress is monotonously reduced (owing to the weakening of resin network).

Experimental

Technique of experiments

a) *Preparation of unsaturated polyesters*

Unsaturated polyesters were prepared at 160—170° C, in an oil-bath in a sulphonation flask, equipped with thermometer, stirrer and Liebig condenser. Nitrogen has been continuously bubbled through the reaction mixture. The course of the process was followed by determining the acid number and the quantity of water formed each hour. (It was attempted to follow condensation by the aid of refractive index but this proved unsatisfactory, because the progress of condensation could not be determined by the increase of refractive index).

b) *Technique of copolymerization*

When the unsaturated polyester and the monomer were completely dissolved, first benzoyl peroxide, and then the promoter were added to the solution, under slow stirring and exclusion of air. The times of gelatinization and polymerization as well as the increase of temperature in the polymerizing resin were measured. The polymerization was carried out in each case at 25° C.

*Unsaturated Polyester I**
(Polyethylene glycol maleate)

65 g (1,05 *M*) ethylene glycol
98 g (1,00 *M*) maleic anhydride
0,03% inhibitor (hydroquinone).

Condensation was continued for 10 hours. Its progress was controlled by determining the acid number of samples taken each hour. Initial acid number : 768, final acid number : 50. Results are shown in Table VII.

Table VII

Properties of polyethylene glycol maleate as a function of the time of condensation

Time, hours	Water formed g	Acid number	Remarks
1	0,3	216	Transparent, of low viscosity
2	2,0	180	Transparent, of low viscosity
3	6,0	142	Light yellow, of low viscosity
4	6,5	99,6	Of glycerol-like density
5	7,0	82,0	Of honey-like density
6	7,3	74,2	At room temperature rubber-like, light yellow
7	7,5	68,6	At room temperature rubber-like, light yellow
8	7,7	50,0	At room temperature rubber-like, light yellow

The yield was 135 g. The reaction mixture was initially colourless, then turned yellow, later golden yellow. Its consistency was at first fluid, finally very viscous.*

Unsatured Polyester II
(Polyethylene glycol maleate phthalate)

65,0 g (1,05 *M*) ethylene glycol
29,6 g (0,2 *M*) phthalic anhydride
78,4 g (0,8 *M*) maleic anhydride
0,03% inhibitor (hydroquinone).

---

* After submitting the present manuscript a paper by M. GORDON, B. M. GRIEVESON and I. D. MC MILLAN was published (J. Pol. Sci. **18**, 497 1955) describing also the preparation of contact resin consisting of ethylene glycol, maleic anhydride, and methyl methacrylate, but dealing with the determination of the reactivity ratios of the monomer and the unsaturated polyester resin.

First phthalic anhydride and ethylene glycol were reacted up to an acid number of about 130; then maleic anhydride was added to the reaction mixture since this latter compound reacts more rapidly with glycol than phthalic anhydride. Condensation was continued at 160—170° C for 10 hours. Initial acid number: 647,4; final acid number: 55,4. Weight of the condensate obtained: 150 g. The results are shown in Table VIII.

Table VIII

Properties of polyethylene glycol maleate phthalate as a function of the time of condensation

Time, hours	Water formed, g	Acid number	Remarks
1	0,5	202	Transparent, of low viscosity
2	1,5	165	Transparent, of low viscosity
3	2,0	130	Transparent, of low viscosity
4	2,3	237	Transparent, of low viscosity
5	8,0	168	Of glycerol-like density
6	9,5	127	Of glycerol-like density
7	11,5	121	Of honey-like density
8	11,7	81	Golden yellow, of very high viscosity at room temperature
9	12,0	55,4	Golden yellow, of very high viscosity at room temperature

Unsaturated Polyester III
(Polyethylene glycol maleate phthalate)

65,00 g (1,05 *M*) ethylene glycol
59,20 g (0,4 *M*) phthalic anhydride
58,80 g (0,6 *M*) maleic anhydride
0,3% inhibitor (hydroquinone).

Table IX

Properties of polyethylene glycol maleate phthalate polyester as a function of the time of condensation

Time, hours	Water formed, g	Acid number	Remarks
1	0,5	170	Transparent, of low viscosity
2	3,0	145	Transparent, of low viscosity
3	3,0	364	Transparent, of low viscosity
4	7,0	216	Transparent, of low viscosity
5	8,5	160	Of glycerol-like density
6	9,0	127	Honey-like
7	9,5	82	Golden yellow, of very high viscosity at room temperature
8	10,0	60	Golden yellow, of very high viscosity at room temperature

First phthalic anhydride and ethylene glycol were reacted up to an acid number of 145, then maleic anhydride was added. Condensation was continued for 12 hours. Final acid number : 60 ; initial acid number : 617. Weight of the obtained condensate : 170 g. The resin was golden yellow, transparent, of high viscosity. The results are shown in Table IX.

SUMMARY

Contact resins setting at room temperature (25 C) were prepared from ethylene glycol, maleic anhydride, phthalic anhydride and methylmethacrylate. Unsaturated polyester and comonomer in a proportion of 70 : 30 were applied. In order to harden the mixture, benzoyl peroxide and diethyl aniline were used in a proportion of 1 : 0,25. Contact resin prepared from unsaturated polyester maleic acid-phthalic acid of molar proportion 0,8 : 0,2 and from methylmethacrylate showed optimum chemical properties, while the copolymer free from phthalic acid indicated the best mechanical properties. The time of gelatinization of the mixture obtained varied at room temperature from 3 hours to 3 minutes, and the time of total polymerization from 30 minutes to 5 minutes.

LITERATURE

1. I. E. Muskat : U. S. P. 2 423 042 (1947).
2. V. J. Trilette : U. S. P. 2 568 331 (1951).
3. C. Ellis : U. S. P. 2 195 362 (1936).
4. R. Hill, E. E. Walker : J. Pol. Sci. **3**, 609 (1948).
5. E. E. Parker, E. W. Moffet : Ind. Eng. Chem. **46**, 1615 (1954).
6. S. S. Feuer and co-workers : Ind. Eng. Chem. **46**, 1644 (1954).
7. French patent 883 679 (1943).
8. C. E. Hurdis : U. S. P. 2 450 522 (1948) ; 2 449 299 (1948) ; 2 480 928 (1949) ; 2 467 033 (1949).
9. L. Horner, E. Schwenk : Ang. Chem. **61**, 411 (1949).
10. F. E. Knock, J. F. Glenn : U. S. P. 2 558 139 (1951).
11. M. M. Lee : U. S. P. 2 647 878 (1953).
12. N. Gambarjan and co-workers : Ber. **58**, 1775 (1925) ; J. Gen. Chem. (Russ.) **3**, 222 (1932).
13. E. Matsui : J. Soc. Chem. Ind. Jap. Suppl. **46**, 171 (1943).
14. W. E. Cass, R. E. Burnett : Ind. Eng. Chem. **46**, 1619 (1954).
15. B. Parkyn : Brit. Plast. **24**, 47 (1951).
16. H. A. Miles, D. M. Surgenov, L. H. Perry : J. Am. Chem. Soc. **68**, 1617 (1946).

SYNTHETISCHE LINEARE POLYMERE, III.

Herstellung und Untersuchung einiger Eigenschaften von bei Zimmertemperatur härtenden Polyäthylenglykolmaleat-Phthalat-Methylmethacrylat-Kopolymeren

I. RUSZNYÁK, I. GÉCZY und M. RÉPÁSI

(Institut für praktische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 15. November 1955

Zusammenfassung

Es wurde aus Äthylenglykol, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Methylmethacrylat ein bei Zimmertemperatur (25° C) härtendes Kontaktharz hergestellt. Ungesättigte Polyester und Komonomer wurden in einem Verhältnis von 70 : 30 angewendet. Benzoylperoxyd und Diäthylanilin wurden in einem Verhältnis von 1 : 0,25 zugegeben, um die Härtung des Gemisches zu sichern. Die optimalen chemischen Eigenschaften wurden von einem aus ungesättigten Polyestern der Maleinsäure und Phthalsäure (in Verhältnis von

0,8 zu 0,2 Molen) und Methylmethacrylat hergestellten Kontaktharz gewährleistet, während das ohne Anwendung von Phthalsäure hergestellte Kopolymer über die besten mechanischen Eigenschaften verfügte. Die Gelierzeit der erhaltenen Gemische variierte bei Zimmertemperatur von 3 Stunden bis 3 Minuten, die Dauer der Polymerisation von 30 Minuten bis 5 Minuten.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ЛИНЕЙНЫЕ ПОЛИМЕРЫ. III.

Получение сополинеры состоящий из этиленового глуколя полиефира малеатного-фталового кислоты-метилметакрилата затверждающихся при комнатной температуре и исследования их нескольких свойств

И. РУСНАК, И. ГЕЦИ и М. РЕПАШИ

(Кафедра практической химии Политехнического университета, г. Будапешт)

Поступило 15 ноября 1955 г.

Резюме

Получены затвердевающие при комнатной температуре (25° Ц) контактные смолы, из этиленового гликоля, ангидрида малейновой кислоты, ангидрида фталевой кислоты и метилметакрилата. Соотношение непредельного полиэфира и комономера составляло 70 : 30. Для затвердевания смеси были применены перекиси бензоила и диэтиланилин в соотношении 1 : 0,25. С химической точки зрения самые хорошие свойства имела контактная смола, полученная из полиэфира малейновой и фталевой кислот (полное соотношение 0,8 : 0,2) и из метилметакрилата, а с точки зрения механики — сополимер безфталевой кислоты. Время желатинизаций полученных смол чередовалось при комнатной температуре с 3-х часов до 3-х минут, а время полной полимеризации — с 30 минут до 5 минут.

István RUSZNÁK
István GÉCZY
Margit RÉPÁSI
Budapest XI, Budafoki út 4.

ÜBER DIE REAKTION DER MOLYBDAT-IONEN UND DES WASSERSTOFFPEROXYDS, I.

ÜBER DIE STRUKTUR VON PEROXYMOLYBDAT-IONEN

L. J. Csányi

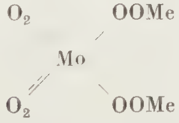
(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 26. November 1955*

Es ist aus zahlreichen Beobachtungen bekannt, daß die Oxydationsreaktionen des Wasserstoffperoxyds durch Molybdän-, Wolfram- und Vanadium-Ionen beschleunigt, bzw. durch Titan-Ionen gehemmt werden, d. h. das Wasserstoffperoxyd durch Zugabe der erwähnten Ionen aktiviert, bzw. desaktiviert wird. Diese Ionen können — wie bekannt — mit Wasserstoffperoxyd unter Bildung von Metallperoxyden eine Reaktion eingehen, darum ist es anzunehmen, daß zur Erklärung der Aktivations- bzw. Desaktivationsvorgänge die Aufklärung der Struktur der Metallperoxyde mit gutem Erfolg anwendbar ist. Da die Struktur der einzelnen Metallperoxyde, und genauer die Verknüpfungsweise des Wasserstoffperoxyds, in diesen Verbindungen nicht befriedigend geklärt ist, wird die vorliegende Arbeit sich mit dem Peroxyd-Derivat des am häufigsten angewandten Wasserstoffperoxyd-Katalysators, des Molybdäns, beschäftigen.

Über die Reaktion zwischen Alkali-1-Molybdaten und Wasserstoffperoxyd

Aus den Arbeiten von Rosenheim und Mitarbeitern [1], Kobosev und Sokolow [2], sowie von Gleu [3] wissen wir, daß die Alkali-1-Molybdate auf die Wirkung von überschüssigem Wasserstoffperoxyd in das vier aktive Sauerstoffatome enthaltende rote Tetraperoxy-1-Molybdat übergehen. Die Struktur des Tetraperoxy-1-Molybdats ist aller Wahrscheinlichkeit nach folgende:



Läßt man die Molybdationen in neutralem oder saurem Medium mit weniger Wasserstoffperoxyd reagieren, so entsteht nach Muthmann und Nagel [4], bzw. Martinez [5] Monoperoxy-1-Molybdat, dagegen sprechen die

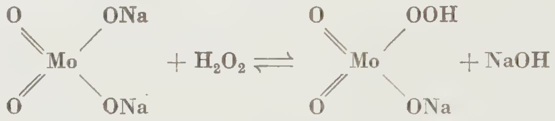
---

* Vorgelegt von Z. G. Szabó am 24. Mai 1957.

Feststellungen von **Jahr** [6]. Nach **Jahr** entsteht auf die Wirkung von wenigerem Wasserstoffperoxyd Diperoxy-1-Molybdat. Über die Struktur konnte **Jahr** nichts sicheres feststellen, er gab für sie voraussetzungsgemäß die Formeln : $H[MoO(OH)(O_2)_2]$, bzw. $H[MoO_2 \cdot O_2(OOH)]$ an.

Um die Widersprüche zwischen den Behauptungen von **Jahr**, **Muthmann** und **Nagel**, sowie **Martinez** aufzuklären, haben wir Versuche durchgeführt, die einen Beweis der Struktur der Diperoxy-Derivative erhoffen ließen.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen von **Jahr**, beobachteten wir eine wesentliche Zunahme des pH-Wertes, sobald wir zur neutralen Lösung von Natrium-Molybdat ebenfalls neutrales Wasserstoffperoxyd hinzufügten. Der beobachtete pH-Wert war von der Menge des angewandten Wasserstoffperoxyds abhängig. Die Erhöhung des pH ist eventuell dadurch bedingt, daß auf die Wirkung des Wasserstoffperoxyds Hydroperoxy-1-Molybdat entsteht, wobei die freigesetzte Lauge das pH der Lösung erhöht.



$$(O)_2Mo(ONa)_2 + H_2O_2 \rightleftharpoons (O)_2Mo(OOH)(ONa) + NaOH \qquad (1)$$

Wenn man für dieses Gleichgewicht das Massenwirkungsgesetz aufschreibt,

$$K_1 = \frac{[(NaO)\,MoO_2\,(OOH)]\,[NaOH]}{[H_2O_2]\,[Na_2MoO_4]}$$

Tabelle I

Molenbruch		pH	$K_1 \cdot 10^6$	$K_2 \cdot 10^9$	$K_3 \cdot 10^4$
H_2O_2	Na_2MoO_4				
0,103	0,897	9,60	1,65	3,5	1,56
0,181	0,819	9,83	2,07	5,5	1,60
0,315	0,685	10,11	7,3	14,0	2,0
0,366	0,634	10,12	6,83	14,6	1,77
0,536	0,464	10,24	10,4	15,9	1,82
0,600	0,400	10,25	12,70	19,6	2,12
0,667	0,333	10,25	14,40	19,0	2,16
0,690	0,310	10,21	10,63	11,8	1,44
0,695	0,305	10,21	10,53	11,8	1,34
0,850	0,150	9,89	4,07	1,7	$4,57 \cdot 10^{-1}$
0,920	0,080	9,52	1,15	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$

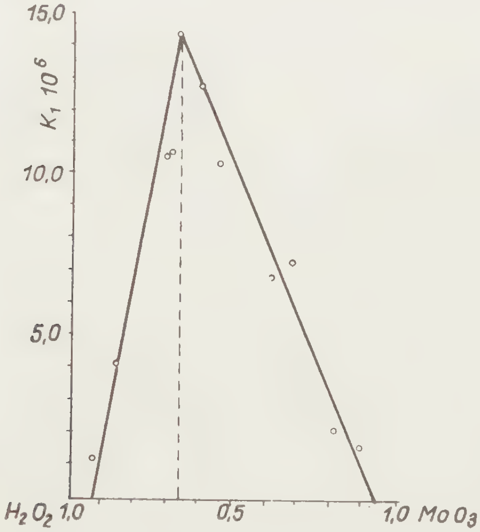
und

$$[(\mathrm{NaO})\,\mathrm{MoO_2}\,(\mathrm{OOH})] = [\mathrm{NaOH}] = 10^{-(14-\mathrm{pH})}$$

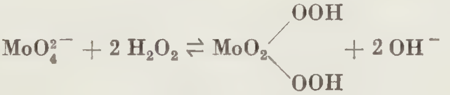
einsetzt, so erhält man

$$K_1 = \frac{(10^{-(14-\mathrm{pH})})^2}{[\mathrm{Na_2MoO_4}]\,[\mathrm{H_2O_2}]}$$

woraus in Kenntnis der bekannten Angaben die Werte von K_1 ermittelt werden können. Die erhaltenen K_1-Werte sind in Spalte 3 der Tabelle I zusammengestellt. Aus den Angaben ist die Abhängigkeit der Änderung von K_1 von der Konzentration des Wasserstoffperoxyds ersichtlich. Stellt man die so erhaltenen K_1-Werte



als Ordinate gegenüber den Molenbrüchen der Komponenten dar, so erhält man eine Maximumkurve (Abb. 1). Die Stelle des Maximums liegt bei den Molenbruchwerten 0,67 H_2O_2 und 0,33 Na_2MoO_4, d. h. bei einer Zusammensetzung, wo die Menge des Wasserstoffperoxyds — in Molen ausgedrückt — gerade die doppelte der des anwesenden Molybdats ist. Auf Grund dieser Erkenntnis sind die Angaben nicht aus dem Gleichgewicht (1), sondern nach der folgenden Gleichung zu berechnen:



$$\mathrm{MoO_4^{2-}} + 2\,\mathrm{H_2O_2} \rightleftharpoons \mathrm{MoO_2}\begin{matrix}\diagup \mathrm{OOH} \\ \diagdown \mathrm{OOH}\end{matrix} + 2\,\mathrm{OH^-} \qquad (2)$$

da $2[\mathrm{MoO_2(OOH)_2}] = [\mathrm{OH^-}]$

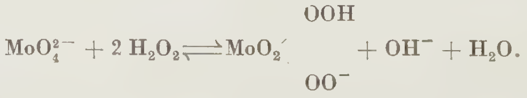
$$K_2 = \frac{(10^{-(14-\mathrm{pH})})^3}{2\,[\mathrm{MoO_4^{2-}}]\,[\mathrm{H_2O_2}]^2}\,.$$

Nun ist aber die Schwankung der K_2 Werte, wie aus Tabelle I (Spalte 4) ersichtlich, noch beträchtlicher. Deshalb haben wir den durch Gl. (2) gekennzeichneten Vorgang auch anderseitigen Untersuchungen unterworfen ; die im Verlaufe der Reaktion entbundene Laugenmenge wurde gemessen. Die Messungen wurden folgendermaßen durchgeführt : Neutrale Lösungen von Natriummolybdat und Wasserstoffperoxyd wurden zusammengegossen und die entbundene Lauge unter Anwendung einer Glaselektrode mit Überchlorsäure gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt. Die Tabelle enthält die Menge der Reagensstoffe (in Millimolen), die bei dem Titrieren verbrauchte Säuremenge, sowie den Wert einer Verhältniszahl, die wir mittels Dividierens der Menge des zugefügten Wasserstoffperoxyds durch die Anzahl der Millimole der während des Titrierens verbrauchten Perchlorsäure erhielten.

Tabelle II

Na_2MoO_4	H_2O_2	$HClO_4$ mMol	$\frac{H_2O_2 \text{ mMol}}{HClO_4 \text{ mMol}}$
mMol			
1,0	0,79	0,380	2,08
1,0	0,26	0,126	2,06
1,0	1,58	0,72	2,20
1,0	1,00	0,45	2,22
0,5	1,00	0,50	2,00
0,5	0,75	0,371	2,02
1,0	0,50	0,25	2,00
0,5	0,50	0,25	2,00

Die Verhältniszahl beträgt, wie aus der letzten Spalte der Tabelle II zu entnehmen ist, annähernd 2, was offensichtlich bedeutet, daß während der Reaktion bei der Bindung von 2 Mol H_2O_2 nur 1 Mol Lauge frei wird. Daß der Wert der Verhältniszahl 2 übersteigt, ist erklärlich, da das angewandte Wasserstoffperoxyd beim Titrieren eine wesentliche Zersetzung erleidet und deshalb mit einem niedrigeren Wert als die anfängliche H_2O_2-Konzentration gerechnet werden müßte. Eine solche Genauigkeit ist aber nicht erforderlich, da auch ohnehin deutlich zu erkennen ist, daß Gl. (2) einer Verbesserung bedarf. Die korrigierte Gleichung lautet :



$$MoO_4^{2-} + 2\,H_2O_2 \rightleftharpoons MoO_2\begin{smallmatrix} OOH \\ \\ OO^- \end{smallmatrix} + OH^- + H_2O. \tag{3}$$

Demgemäß ist das Diperoxy-1-Molybdat eine einprotonige und ziemlich starke Säure. Die Daten der Tabelle beweisen ferner, daß auch dann nur der Vorgang (3) verläuft, wenn die Menge des Wasserstoffperoxyds innerhalb breiter

Grenzen variiert wird. Wenn man im Besitze dieser Feststellungen die Gleichgewichtskonstante

$$K_3 = \frac{(10^{-(14-\mathrm{pH})^2}}{[\mathrm{MoO}_4^{2-}]\,[\mathrm{H}_2\mathrm{O}_2]^2}$$

berechnet, erhält man tatsächlich einen konstanten Wert (Tabelle I; Spalte 6). Wie ersichtlich, weisen die so berechneten Werte der Konstanten Abweichungen in der Größenordnung nur dann auf, wenn das Wasserstoffperoxyd im Verhältnis zum Molybdat in mehr als siebenfachem Überschuß zugegen ist. Hier weisen die grundsätzlichen Änderungen der K_3-Werte darauf hin, daß bei sehr großen Überschüssen an Wasserstoffperoxyd nicht mehr der Vorgang (3), oder mindestens nicht nur derselbe allein verläuft, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach auch Tetraperoxy-1-Molybdat gebildet wird. Auf Grund des Gesagten kann behauptet werden, daß — falls das Verhältnis der Wasserstoffperoxyd- und Molybdatkonzentrationen zwischen 0,1 und 7,0 variiert — nur einerlei Verbindung, nämlich Diperoxymolybdat ensteht, die Bildung von Monoperoxyderivaten mit Hilfe der von uns angewandten Methode aber nicht festzustellen ist.

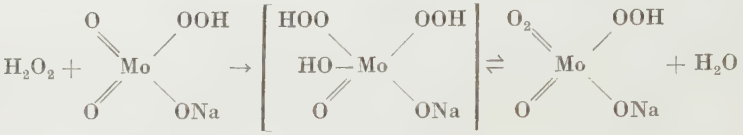
Diese Resultate werden anderseits auch durch die Analysenergebnisse der durch Eindampfen der Lösung erhaltenen festen Stoffe unterstützt. Die Verbindung enthält zwei aktive Sauerstoffatome und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: NaHMoO_6. Aber weder die oben beschriebenen Messungen, noch die Mitteilungen der früheren Autoren geben eine sichere Auskunft über die Verknüpfungsweise des Wasserstoffperoxyds im Diperoxy-1-Molybdat. JAHR schreibt in einer seiner zusammenfassenden Arbeit [7]:

> »Ob es sich bei den Diperoxysäuren des Molybdäns und des Wolframs um die Oxo-hydroxo-diperoxo-Säuren,
>
> $$\mathrm{H[MoO(OH)(O_2)_2]} \quad \text{und} \quad \mathrm{H[WO(OH)(O_2)_2]}$$
>
> oder um die Dioxo-peroxo-perhydroxo-Säuren,
>
> $$\mathrm{H[MoO_2 \cdot O_2(O \cdot OH)]} \quad \text{und} \quad \mathrm{H[WO_2 \cdot O_2 \cdot (O \cdot OH)]}$$
>
> handelt, kann noch nicht entschieden werden«.

Wie schon eingangs erwähnt, ist zum Verständnis des Aktivierens des Wasserstoffperoxyds mittelst Molybdat-Ionen die Kenntnis der Struktur erforderlich, daher wurden einige Versuche angestellt, um die noch nicht genau aufgeklärte Struktur klarzustellen.

Zielt man die schon erwähnte Beobachtung, daß nämlich das Peroxydieren der Molybdat-Ionen eine Laugenentbindung zur Folge hat, in Betracht, so kann das Anbinden des ersten Wasserstoffperoxydmoleküls als aufgeklärt betrachtet werden, d. h. es kann als bewiesen gelten, daß die Hydroxylgruppe der Molybdänsäure mit einer Perhydroxylgruppe vertauscht worden ist (Gl. 1).

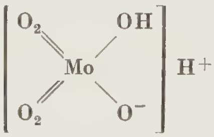
Danach würde ein ähnliches Verknüpfen des zweiten Wasserstoffperoxydmoleküls zu erwarten sein (Gl. 2), dem widerspricht aber die Tatsache, daß bei der Bindung von zwei Wasserstoffperoxydmolekülen nur ein Mol Lauge freigesetzt wird. Deshalb könnte man daran denken, daß das Anknüpfen des zweiten Wasserstoffperoxydmoleküls folgenderweise vor sich geht :



also bei der Bindung des zweiten Wasserstoffperoxydmoleküls eines der doppelt gebundenen Sauerstoffatome des Molybdats mit einer –O · O–Gruppe vertauscht worden ist. So entsteht wirklich eine einprotonige Säure, vorausgesetzt, daß die bei dem Binden des ersten Wasserstoffperoxydmoleküls freigewordene Perhydroxylgruppe nur einer sehr schwachen Protondissoziation fähig ist. Nach der Auffassung von van Arkel [8] ist dies leicht vorstellbar. Infolge des Austausches der Hydroxylgruppe mit Perhydroxyl nimmt die protonabstoßende Wirkung des zentralen Molybdänions beträchtlich ab und damit wird auch die Stärke der Säure herabgesetzt.

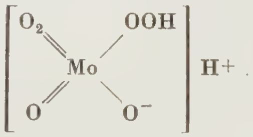
Man kann aber auch daran denken, daß der Vorgang eigentlich gemäß Gl. (2) verläuft und somit Dihydroperoxymolybdat entsteht. Die bei der Bindung des zweiten Wasserstoffperoxydmoleküls entstandene Perhydroxylgruppe ist dagegen schon wesentlich saurer, so daß sie das zweite, bei der Kondensation freigesetzte Laugenmolekül zu binden vermag. Trifft dies zu, so läßt sich behaupten, daß letzten Endes die – ONa Gruppe bei der Bindung mit einer – OONa Gruppe vertauscht worden ist (Gl. 3). In Anbetracht der Struktur und Eigenschaften des Tetraperoxy-1-Molybdats scheint diese Folgerung sehr wahrscheinlich. Dies ist nämlich eine zweiprotonige Säure, obwohl ihre beiden Protone in der Perhydroxylgruppe zugegen sind. Danach wird die Dissoziation der Protone durch die Vermehrung der Anzahl der Sauerstoffatome in Form von Peroxydgruppen erleichtert und damit die Stärke der Säure erhöht.

Auf Grund des Gesagten können der Struktur des Diperoxy-1-Molybdats die folgenden Formeln zugeschrieben werden :



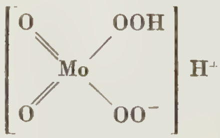
I

(S. Jahr : $H[MoO(OH)(O_2)_2]$)



II

(S. Jahr : $H[MoO_2(OOH)(O_2)]$)



III

Die Formel I kann von vornherein zurückgewiesen werden, einerseits, weil wir keinen Grund haben, entgegen den Erfahrungen zu behaupten, daß die eine der beiden sauren Hydroxylgruppen der Molybdänsäure infolge des Verknüpfens der beiden Peroxydgruppen eine wesentliche Abnahme ihrer Protondissoziationsfähigkeit erleide (s. oben) und anderseits weil auf Grund deren auch die bei dem Binden des Wasserstoffperoxyds beobachtete pH-Zunahme nicht zu erklären ist. So bleibt denn die Richtigkeit einer der Formeln II oder III zu beweisen.

Zur Lösung des Problems wurden die das Maskieren der Molybdationen betreffenden Beobachtungen von Feigl und Raacke [9] herangezogen. In der Maskierungsreaktion der Molybdationen mit Wasserstoffperoxyd handelt es sich im wesentlichen darum, daß sich die Molybdationen in essigsaurem Medium in Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd mit Silber- oder Bleiionen als Niederschlag nicht abscheiden lassen, was aber in Abwesenheit des Wasserstoffperoxyds möglich ist. Das Ausbleiben der Abscheidung wird von den zitierten Autoren der auf die Wirkung von Wasserstoffperoxyd entstehenden Bildung von Monoperoxy-1-Molybdat zugeschrieben, dessen Silber- oder Bleisalze im gegebenem Mittel leicht löslich sind.

Die Versuche wurden im großen und ganzen nach den Vorschriften der erwähnten Arbeit eingerichtet. Eine mit 20%iger Essigsäure angesäuerte Lösung von Natriummolybdat wurde mit verschiedenen Mengen von Wasserstoffperoxyd versetzt, dann nach der Vermischung Silbernitrat hinzugegeben und der entstandene Niederschlag abzentrifugiert. Um möglichst rasch annähernd quantitative Resultate zu erzielen, wurden die bei Sedimentationsanalysen gebräuchliche, in einem Kapillarrohr mit einem Durchmesser von 1,5 mm endende und mit mm-Einteilung versehene Zentrifugenröhren benutzt und auch die Lösungen in den Rohren selbst gemischt. Um bei dem Zentrifugieren eine annähernd gleichmäßige Dichte zu erreichen, wurden die Turenzahl (3000/Min) und die Dauer des Zentrifugierens (3 Min.) konstant gehalten. Die Resultate sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

0,1m Na_2MoO_4 ml	0,1m H_2O_2 ml	Höhe des Niederschlages im Zentrifugenrohr in mm		Bemerkungen
		Gefunden	Berechnet	
1,00	0,00	36		weisser Niederschlag
1,00	0,50	26	27	gelber ,,
1,00	1,00	15	18	,, ,,
1,00	1,50	7	9	,, ,,
1,00	1,90	0,5	1,8	,, ,,
1,00	2,00	0	0	gelbe Lösung

Die Angaben der Tabelle III zeigen die Abnahme des entstandenen Niederschlages mit der Zunahme der Menge des Wasserstoffperoxyds. Die gemessenen und berechneten Werte der Niederschlagsmengen (Höhe des Niederschlages) stimmen ziemlich gut überein. Die Angaben zeigen, daß sich im gegebenen

Medium nur die freien, nicht peroxydierten Molybdationen mittels Silbernitrat abtrennen lassen.

Die Angaben unterstützen auch von einer anderen Seite her die Auffassung, daß bei der Reaktion Diperoxymolybdat entsteht. Demgemäß bleibt die Ausscheidung des Niederschlages nur dann aus, wenn zum quantitativen Entstehen des Diperoxy-Derivats eine hinreichende Menge von Wasserstoffperoxyd zugegen ist.

Im Einvernehmen mit der Ansicht von FEIGL und RAACKE sind wir auch der Meinung, daß vom Gesichtspunkte der Maskierungsreaktion die Ausbildung der Perhydroxylgruppen innerhalb des Moleküls eine wesentliche Bedeutung besitzt* und wir halten es nicht für wahrscheinlich, daß der Austausch der doppeltgebundenen Sauerstoffatome mit einer — O · O — Gruppe hinsichtlich der Löslichkeit des Silbersalzes eine wesentliche Veränderung herbeiführen könnte (s. Formel I). Würde aber nur eine der Hydroxylgruppen mit einer Perhydroxylgruppe ausgetauscht, so würde wegen der Anwesenheit der anderen —ONa Gruppe die Möglichkeit des durch Silber-Ionen bewirkten Ausscheidens des Niederschlages auch weiterhin bestehen. Demnach müssen wir behaupten, daß die Struktur des Diperoxy-1-Molybdats richtig mit der Formel **III** wiedergegeben ist.

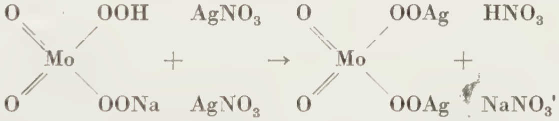
Um uns weitere Beweise zu verschaffen, wurden noch folgende Versuche durchgeführt. Lösungen von Molybdat und Wasserstoffperoxyd wurden im Verhältnis von 1 : 2 vermischt und die während der Reaktion freigesetzte Lauge mittels Perchlorsäure bis zum pH = 7 neutralisiert. Sodann wurde die Lösung mit Silbernitrat vermischt, wodurch ein ganz hellgelber Niederschlag gewonnen wurde. Der Niederschlag wurde durch Zentrifugieren abgetrennt und dann mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen. Der so erhaltene Niederschlag war in verdünnten Säuren, z. B. in Perchlorsäure und Schwefelsäure gut löslich und konnte sogar auch noch in verdünnter Essigsäure leicht gelöst werden, entgegen dem Silbermolybdat, welches in Essigsäure unlöslich ist. Die weiteren Untersuchungen der perchlorsäuren Lösung haben bestätigt, daß sie *a*) mit Kaliumpermanganat bzw. Cerium(IV)-sulfat unter Gasentwicklung reagiert, *b*) mit Titan(IV)-sulfat sich gelb verfärbt, und *c*) aus Kaliumjodid, bzw. Kaliumbromid Jod, bzw. Brom freisetzt.

Diese Reaktionen sprechen für eine wesentliche, durch die Wirkung des Wasserstoffperoxyds hervorgerufene Veränderung der Molybdationen (Löslichkeit in Essigsäure) : das Molekül enthält aktiven Sauerstoff, der teils Peroxyd ist, teils aber wesentlich stärkere oxydierende Eigenschaften besitzt, als das freie Wasserstoffperoxyd. Dies ist offensichtlich eine Folge der Anwesenheit des Molybdäns. Jener Umstand, daß die so erhaltene Verbindung die gewöhnleihen Reaktionen des Wasserstoffperoxyds gibt, widerspricht noch nicht der Auffassung, daß die aktiven Sauerstoffatome in dem Molekül in Form einer Perhydroxylgruppe gebunden sind. Denn das Dihydroperoxy-Molybdat erleidet eine starke Hydrolyse ($K_3 = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$), die zur Bildung von Wasserstoffperoxyd führt. Deshalb bleiben die bekannten Peroxydreaktionen nicht aus, wie es auch bei der gleichfalls Perhydroxylgruppen enthaltenden Caroschen Säure der Fall ist.

---

* Es sei jedoch bemerkt, daß die genannten Autoren die Bildung von Monoperoxy-1-Molybdat angenommen haben.

Als Zusammenfassung des Gesagten kann behauptet werden, daß bei der Reaktion des Molybdats mit Wasserstoffperoxyd — falls das Verhältnis der Reagenzstoffe zu einander sich zwischen den Grenzen 0,1 und 7,0 ändert — nur einerlei Diperoxyderivat entsteht, und zwar ein solches, das pro Mol Molybdat 2 Mol Wasserstoffperoxyd enthält. Es ist auch höchst wahrscheinlich, daß beide Peroxydmoleküle in Perhydroxylgruppen zum Molybdat gebunden sind: da aber die Perhydroxylgruppe nur einer geringen Dissoziation fähig ist, verhält sie sich wie eine einprotonige Säure. Wird bei der Herstellung des Silber-Dihydroperoxy-Molybdats die Änderung der Wassertoffionen-Konzentration der Lösung mit einer Glaselektrode gemessen, so ist ein recht bedeutender pH-Abfall zu beobachten. Bei der Hinzufügung von Silbernitrat (pH = 7,1) zum Dihydroperoxymolybdat vom ursprünglichen pH = 7,3, wird das pH der Lösung auf den Wert pH = 3,5 vermindert. Die Zunahme der Wasserstoffionen-Konzentration kann folgendermaßen gedeutet werden: beim Entstehen des Silber-Dihydroperoxy-Molybdats wird Salpetersäure im Sinne folgender Gleichung frei:



Wenn man die Mengen der an der Reaktion teilnehmenden Stoffe in Betracht zieht, und von der eintretenden Zersetzung, sowie davon absieht, daß die entstandene Säure auf das Silber-Dihydroperoxy-Molybdat lösend wirkt, müßte in der Lösung ein pH von 2,67 herrschen. Trotz dem Unterschied der zwischen den berechneten und gefundenen pH-Werten besteht, sind wir der Ansicht, daß diese Beobachtung zur Rechtfertigung der in Formel **III** bezeichneten Struktur wesentlich beiträgt.

Es soll schon hier erwähnt werden — was in einer nächsten Mitteilung ausführlich diskutiert wird —, daß die auf die Wirkung von Säure auftretende Aggregation der Alkali-1-Molybdate in Anwesenheit hinreichender Wasserstoffperoxydmengen ausbleibt. Dies ist offenscihtlich deshalb möglich, weil die für die Aggregation verantwortlichen sauren —OH Gruppen gegen —OOH Gruppe ausgetauscht wurden.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß sich im Laufe der Reaktion mit Wasserstoffperoxyd die Dissoziationskonstanten der Molybdänsäure beträchtlich verändern (statt den Werten $K_1 = 10^{-2}$ und $K_2 = 10^{-5}$—10^{-6} erhält man für sie nach dem Peroxydieren die Werte: $K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-10}$; ausführlicheres hierüber s. in der folgenden Mitteilung). Dies hängt wiederum mit der Ausbildung der —OOH Gruppen zusammen.

Es wurde auf verschiedenen Wegen der Beweis erbracht, daß bei der Reaktion der Alkali-1-Molybdate mit Wasserstoffperoxyd eine zwei —OOH Gruppen enthaltende Verbindung, das Dihydroperoxymolybdat entsteht.

Verfasser spricht Prof. Dr. Z. G. **Szabó**, Korr. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, für sein stetiges Interesse seinen aufrichtigen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde von verschiedenen Gesichtspunkten aus bestätigt, daß bei der Reaktion von Alkali-1-Molybdaten mit Wasserstoffperoxyd eine zwei -OOH Gruppen enthaltende Verbindung entsteht. Die Gleichgewichtskonstante der Bildung des Dihydroperoxy-Molybdats $K = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$.

LITERATUR

1. A. **Rosenheim**, M. **Hakki**, O. **Krause**: Z. anorg. Chem. **209**, 175 (1932).
2. N. J. **Kobosev**, N. N. **Sokolow**: Z. anorg. Chem. **214**, 321 (1933).
3. K. **Gleu**: Z. anorg. Chem. **204**, 67 (1932).
4. W. **Muthmann**: W. **Nagel**: Ber. **31**, 183, 6 (1898).
5. J. B. **Martinez**: Anales fis. y quim, **40**, 348 (1944).
6. K. F. **Jahr**: Ber. Ges. Freunde T. H. 1939. 91.
7. K. F. **Jahr**: Naturforschung und Medizin in Deutschland, 1939—46. Anorganische Chemie, Teil III. 186.
8. A. E. **van Arkel**: Molecules and Crystals, (Butterworth, London) 1949.
9. F. **Feigl**, I. D. **Raacke**: Anal. Chim. Acta **1**, 317 (1947).

REACTION OF MOLYBDATE IONS WITH HYDROGEN PEROXIDE, I.

Structure of peroxy molybdate ions

L. J. CSÁNYI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University, Szeged)

Received November 26, 1955

Summary

Studies carried out by different methods proved that a compound containing two groups —OOH forms at the reaction of alkali-1-molybdates with hydrogen peroxide. The equilibrium constant K of the formation of dihydroperoxy molybdate ranges $2{,}5 \cdot 10^{-4}$.

О РЕАКЦИИ ИОНОВ МОЛИБДЕНАТА И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА, I.

Строение ионов пероксимолибдената

Л. Й. ЧАНЬИ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед.)

Поступило 26 ноября 1955 г.

Резюме

Автору удалось многосторонне подтвердить, что в процессе реакции щелочных 1-молибденатов и перекиси водорода образуется соединение, содержащее две группировки -OOH. Постоянное равновесие образования дигидроперокси-молибдената: $К = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$.

László J. Csányi, Szeged, Beloiannisz tér 7.

ÜBER DIE REAKTION DER MOLYBDAT-IONEN UND DES WASSERSTOFFPEROXYDS, II.

DIE REAKTION ZWISCHEN POLYMOLYBDAT-IONEN UND WASSERSTOFFPEROXYD

L. J. Csányi

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 26. November 1955*

Es ist seit langem bekannt, daß die Alkali-1-Molybdate sich auf die Wirkung von Säure polymerisieren und daß das Maß der Aggregation von der Menge der zugefügten Säure abhängig ist. Beim Titrieren einer Alkali-1-Molybdat-Lösung mit einer starken Säure, z. B. Perchlorsäure, vermindert der Anfangswert des pH der Molybdat-Lösung sich sofort bei Zugabe des ersten Säureanteils auf ungefähr pH = 6, und von hier an bis zu der Zugabe von ungefähr 1,5 äquivalenter Säure ist keine merkliche pH-Änderung zu beobachten. Die beobachtete starke Pufferwirkung dürfte — in Anbetracht der bis zum Inflexionspunkt verbrauchten Säuremenge — durch das Entstehen der 4-Molybdänsäure zu erklären sein (Abb. 1, Kurve I). Ein ganz anderes Bild ergibt sich aber, wenn man die Molybdat-Lösung vorher auch noch mit Wasserstoffperoxyd versetzt. So repräsentiert z. B. Kurve II der Acb. 1 die Titration einer Lösung, die außer 5,0 ml 0,1 Mol Natriummolybdat auch 5,0 ml 0,1 Mol Wasserstoffperoxyd enthielt. Im Falle der Kurve III wurde die Menge des Wasserstoffperoxyds auf 7,5 ml und bei Kurve IV gleichzeitig auf 10,0 ml erhöht. Wie ersichtlich, wird durch die Anwesenheit des Wasserstoffperoxyds der Ablauf der pH-Änderung merklich beeinflußt. Verglichen mit der »Neutralisationskurve« des Alkalimolybdats liegt die Veränderung darin, daß in solchen Fällen die Titrationskurve zwei Inflexionspunkte aufweist. Der Wert des ersten Inflexionspunktes beträgt etwa pH = 7,0—7,5, der des zweiten dagegen ungefähr pH = = 3,8. Der letztere stimmt mit dem Wert des bei dem Titrieren der Wasserstoffperoxyd nicht enthaltenden Probe beobachteten Inflexionspunktes überein. Betreffs der bis zu dem ersten Inflexionspunkt verbrauchten Säuremenge ist festzustellen, daß sie sich mit der Zunahme der Menge des Wasserstoffperoxyds vermehrt. Die Menge der zwischen dem ersten und zweiten Inflexionspunkte verbrauchten Säure nimmt dagegen mit der Zunahme des Peroxydgehaltes proportional ab. Wenn schließlich die Wasserstoffperoxydmenge das doppelte der anwesenden Molybdat-Ionen beträgt, geht die zwei Inflexionspunkte besitzende Kurve in eine einfache Titrationskurve über, deren Inflexionspunkt im

---

* Vorgelegt von Z. G. Szabó am 24. Mai 1957.

Bereich von pH = 7 liegt. Auf Grund der Untersuchung der mit den einzelnen Stufen verbundenen Vorgänge, sowie aus dem pH-Wert des Inflexionspunktes schließend kann behauptet werden, daß bis zu dem ersten Inflexionspunkt die Neutralisierung der bei der Kondensation entbundenen Lauge stattfindet, und dann auf die Wirkung der weiter zugefügten Säuremenge die Polymerisation der nicht peroxydierten Molybdat-Ionen eintritt. Aus Kurve IV ergibt sich, daß — wenn eine Möglichkeit für das quantitative Entstehen des Diperoxymolybdats gegeben ist — eine Polymerisation nicht stattfindet. Diese Tatsache richtet die Aufmerksamkeit auf zwei Umstände. Sie beweist einerseits, daß beide Wasserstoffperoxyd-Moleküle —OOH gebunden sind, anderseits gibt sie auch Auskunft über die Polymerisation des Molybdats, die nur dann stattfinden kann, wenn die Hydroxyl-Gruppe des Molybdats nicht blockiert, d. h. nicht gegen eine Perhydroxyl-Gruppe ausgewechselt ist.

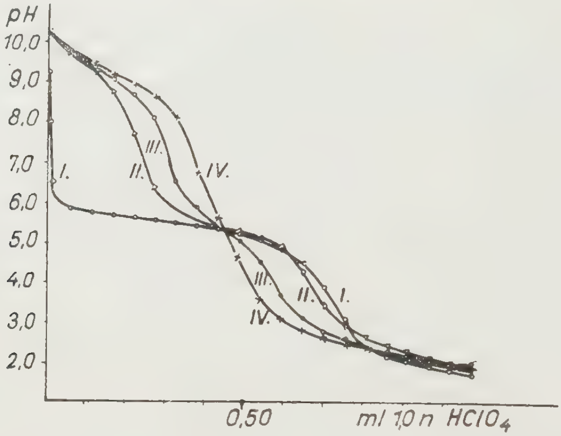
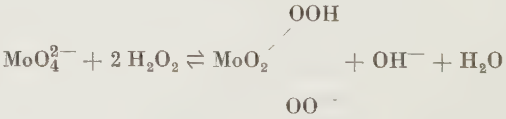


Abb. 1. I. 5,00 ml 0,1m Na_2MoO_4 + 0,00 Ml 0,1m H_2O_2
II. 5,00 ml 0,1m Na_2MoO_4 + 5,00 Ml 0,1m H_2O_2
III. 5,00 ml 0,1m Na_2MoO_4 + 7,50 Ml 0,1m H_2O_2
IV. 5,00 ml 0,1m Na_2MoO_4 + 10,00 ml 0,1m H_2O_2

Aus dem Verlauf der Titrationskurve kann festgestellt werden, daß die Messung der bei der Kondensationsreaktion



$$MoO_4^{2-} + 2\,H_2O_2 \rightleftharpoons MoO_2\begin{matrix}OOH\\ \\OO^-\end{matrix} + OH^- + H_2O \qquad (1)$$

entbundenen Lauge durch die in dem peroxydierten Molybdat-Molekül anwesenden —OONa Gruppe absolut nicht beeinflußt wird. Eine Pufferwirkung konnte überhaupt nicht beobachtet werden, was darauf schließen läßt, daß diese Perhydroxyl-Gruppe den Charakter einer ziemlich starken Säure besitzt.

Wenn das Wasserstoffperoxyd mit einer angesäuerten Molybdat-Lösung oder mit Polymolybdat-Ionen reagiert, verläuft der Vorgang nach einem völlig anderen Reaktionsbild. In diesem Falle ist nämlich auf die Wirkung von Wasserstoffperoxyd-Zusatz eine merkliche pH-Verminderung zu beobachten. Die Frage, auf eine wie große Säuremenge die Richtung der pH-Änderung umschlägt, kann dahin beantwortet werden, daß die Umkehr in der Richtung der pH-Änderung dann erfolgte, wenn die Lösung pro Molybdat-Mol mit äquivalenter Säure angesäuert ist, d. h. wenn eine zur Bildung von »Dimolybdänsäure« hinreichende Menge hinzugefügt wird. Betrachtet man die Frage von dem Gesichtspunkt der Peroxydationsreaktion, so kann gesagt werden, daß die Richtung der pH-Änderung dann umschlägt, wenn eine zum Neutralisieren der im Laufe der Reaktion mit Wasserstoffperoxyd entbundenen Lauge hinreichende Menge Säure (1 Mol Säure pro 1 Mol Molybdat) (Gl. 1) der Lösung zugegeben war. Da es sich bei der Aggregation um einen schnellen Vorgang handelt, kann man behaupten, daß die Richtung der auf die Wirkung von Wasserstoffperoxyd auftretenden pH-Änderung nur in Anwesenheit von Polymolybdat-Ionen umgekehrt wird. Die Erhöhung der Wasserstoffionen-Konzentration wurde von Jahr [1] damit erklärt, daß die Polymolybdat-Ionen auf die Wirkung von Wasserstoffperoxyd unter Bildung von Wasserstoff-Ionen

$$[HMO_6O_{21} \cdot aq]^{5-} + 12\, H_2O_2 \rightarrow 6[HMO_6 \cdot aq]^{-} + 9\, H_2O + H^{+}$$

zu Diperoxy-1-Molybdat umgewandelt werden.

In Anwesenheit kleinerer Mengen von Wasserstoffperoxyd entstehen ziemlich stabile, in verschiedenem Maße peroxydierte Polymolybdat-Ionen, aber über das Zustandekommen der pH-Änderung und über ihr Ausmaß gibt Jahrs Mitteilung keine Auskunft. Deshalb wurde die auf die Wirkung von Wasserstoffperoxyd verlaufende »Hydrolyse« im Falle einiger Polymolybdat-Präparate untersucht.

a) *Versuche mit »Natrium 4 Molybdat«.* Um das »4-Molybdat« herzustellen, wurde 1 Mol Natrium-1-Molybdat mit 1,5 Mol Perchlorsäure behandelt. Zum Entfernen der im Laufe der Aggregation entstandenen neutralen Salze wurde die Lösung mit 96%igem Äthylalkohol verdünnt, worauf eine Ausscheidung der Polymolybdat-Ionen erfolgte. Der gewonnene Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, mit Alkohol gründlich durchgewaschen und mit durchgesaugter Luft getrocknet. Der mit dieser alkoholischen Behandlung gewonnene, weiße, pulverartige Niederschlag wurde zur Herstellung wäßriger Lösungen entsprechender Konzentrationen verwendet. Die entsprechenden Anteile der »4-Molybdat« Lösung wurden mit verschiedenen Mengen Wasserstoffperoxyds zusammengebracht und die einzelnen Lösungen — unter Anwendung von Glaselektroden — mit 0,2n Kaliumhydroxyd titriert. Die Ergebnisse dieser Titrationen sind in Abb. 2 mitgeteilt. Die Kurve I (Abb. 2) wurde in Abwesenheit von Wasserstoffperoxyd gewonnen.

Während des Titrierens zerfallen die 4-Molybdat-Ionen auf die Wirkung der Lauge in 1-Molybdat-Ionen. Wie ersichtlich, verläuft der Vorgang quantitativ, die jähe Zunahme des pH-Wertes erfolgt nach der Zugabe von 1,5 äquivalenter Lauge pro MoO_3-Mol. Die Kurven II, III, IV und V veranschaulichen die Ergebnisse jener Titrationen, in welchen zu den anwesenden 0,1 mMol 4-Molybdat-Ionen rund 0,2 ; 0,4 ; 0,8 und 1,3 mMol Wasserstoffperoxyd gegeben wurde. In Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd gelangt man zu Titrationskurven mit zwei Stufen, in denen die bis zu dem Inflexionspunkt des kleineren pH-Wertes verbrauchten Laugenmengen die folgenden sind :

0,22 mMol H_2O_2	ungefähr	0,05	mMol KOH
0,43 mMol H_2O_2	«	0,1	mMol KOH
0,86 mMol H_2O_2	«	0,2	mMol KOH
1,29 mMol H_2O_2	«	0,2	mMol KOH

Die Menge der bis zu dem ersten und zweiten Inflexionspunkt verbrauchten Lauge nimmt mit zunehmender Wasserstoffperoxyd-Konzentration ab. In Anwesenheit von 0,8 mMol Wasserstoffperoxyd konnte dagegen in dem obigen Intervall ein Laugenverbrauch schon nicht beobachtet werden. Die Menge der bis zu dem um pH = 10 befindlichen Inflexionspunkt verbrauchten Lauge ist gerade die doppelte der bis zu dem ersten Äquivalenzpunkt verbrauchten Laugenmenge. Wenn aber — wie es in Kurve V der Fall war — die Menge des Wasserstoffperoxyds mehr als 0,8 mMol beträgt, ist im Vergleich zur Kurve IV keine wesentliche Änderung zu finden. Demgemäß kann die auftretende Änderung folgendermaßen gedeutet werden: Die Polymolybdat-Ionen zerfallen auf die Wirkung von Wasserstoffperoxyd — unter Peroxydieren — in Monomolybdat-Ionen. Ist eine hinreichende Menge Wasserstoffperoxyd anwesend, so entsteht als Endprodukt des Vorganges — mit **Jahrs** Erbgebnissen übereinstimmend — Diperoxy-1-Molybdat. Bei der Reaktion von 1 Mol »4-Molybdat» Wasserstoffperoxyd entstehen dagegen 2 Mol starke und 4 Mol schwache Säure, was den Ergebnissen von **Jahr** widerspricht. Demgemäß entsteht aus dem als «Polypyrosäure» «4-Molybdat» teils freie Dihydroperoxy-Molybdänsäure, teils — im Laufe des Peroxydierens — deren Alkalisalz. Die stattgefundene Änderung kann also folgendermaßen lauten:

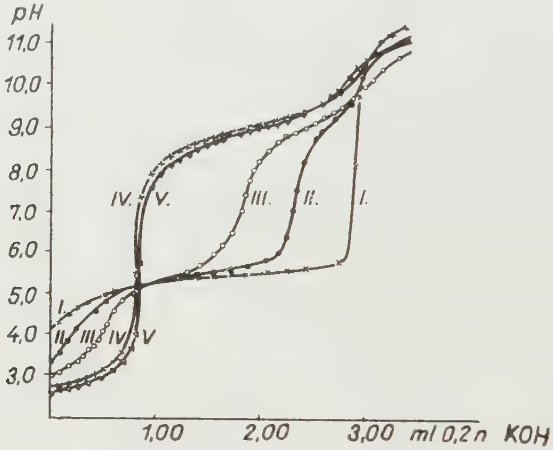


Abb. 2. I. 0,1 mMol $Na_2O \cdot 4\ MoO_3 + 0{,}00$ mMol H_2O_2
II. 0,1 mMol $Na_2O \cdot 4\ MoO_3 + 0{,}22$ mMol H_2O_2
III. 0,1 mMol $Na_2O \cdot 4\ MoO_3 + 0{,}43$ mmol H_2O_2
IV. 0,1 mMol $Na_2O \cdot 4\ MoO_3 + 0{,}86$ mmol H_2O_2
V. 0,1 mMol $Na_2O \cdot 4\ MoO_3 + 1{,}29$ mmol H_2O_2

$$Na_2O \cdot 4\,MoO_3 + 8\,H_2O_2 = 4\,HMoO_6^- + 2\,Na^+ + 5\,H_2O + 2\,H^+$$

Wenn die Menge des anwesenden Wasserstoffperoxyds geringer als notwendig ist, verläuft der Vorgang in gleicher Weise, aber mit dem Unterschied, daß die starke und schwache Säure in proportional geringerer Menge entsteht, und weiterhin, daß auf Wirkung der zugefügten Lauge der Zerfall des unverändert gebliebenen «4-Molybdats» in seine Monomeren erfolgt (Abb. 2, Kurve II und III).

b) *Das Verhalten des «Dimolybdats»*, $Na_2O \cdot 2MoO_3$. Eine durch Zusammenschütteln von 0,2 mMol Natrium-1-Molybdat und 0,2 mMol Perchlorsäure hergestellte Lösung wurde mit 0,4mMol Wasserstoffperoxyd zusammengebracht und mit Alkalilauge titriert. Beim Titrieren konnte die Bildung starker Säure nicht, aber die von 0,2 mMol schwacher Säure wohl beobachtet werden. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, daß sich in dem pH-Intervall 6,5 8,5 eine beträchtliche Pufferwirkung bemerkbar macht.

c) *Das Verhalten des Trimolybdats*, $Na_2O \cdot 3\ MoO_3$. Beim Titrieren einer durch Zusammenschütteln von 0,3 mMol Natrium-1-Molybdat, 0,4 mMol Perchlorsäure und 0,6 mMol Wasserstoffperoxyd gewonnenen Lösung konnten 0,1 mMol starke und 0,3 mMol schwache Säure gemessen werden.

d) *Das Verhalten des Hexamolybdats*, $Na_2O \cdot 6\ MoO_3$. Beim Titrieren einer durch Vermischen von 0,6 mMol Natrium-1-Molybdat, 1,0 mMol Perchlorsäure und 1,2 mMol Wasserstoffperoxyd gewonnenen Lösung wurden 0,4 mMol starke und 0,6 mMol schwache Säure ermittelt.

Hinsichtlich des unter a)—d) erörterten Verhaltens sei zwischendurch bemerkt, daß dieselben Ergebnisse auch dann erhalten wurden, wenn die Hinzufügung der entsprechenden Menge Wasserstoffperoxyds erst etwa 12 Stunden nach der Säure-Zugabe zum Natrium-1-Molybdat erfolgte und erst dann die Titration mit Lauge durchgeführt wurde. Diese Beobachtung spricht für die große Geschwindigkeit der Aggregation des Monomolybdats.

Die im Falle b), c) und d) gewonnenen Daten beweisen die Richtigkeit unserer aus den in Abb. 2 dargestellten Ergebnissen gezogenen Folgerungen (s. vorangehende Gleichung), als Folge dessen die folgende verallgemeinerte Gleichung für die Reaktion zwischen Polymolybdat-Ionen und Wasserstoffperoxyd als gültig betrachtet werden kann:

$$Me_2O \cdot X\ MoO_3 + 2\ X\ H_2O_2 \rightleftharpoons X\ HMoO_6^- + (X-2)\ H^+ + 2\ Me^+ + (X+1)H_2O \qquad (2)$$

e) Bei der Reaktion zwischen 0,04 mMol Ammonium-7-Molybdat und 0,60 mMol Wasserstoffperoxyd entstehen nur 0,05 mMol starke und 0,26 mMol schwache Säure. (Letzterer Wert ist nicht durch die für die Befreiung des Ammoniaks verbrauchte Laugemenge belastet.) Die auf Grund der Gl. (2) berechneten Mengen sind: 0,2 m Mol starke und 0,28 mMol schwache Säure.

f) Falls man durch Zugabe von 1,17 mMol Säure zu 1 mMol 1-Molybdat para-Molybdat-Ionen herstellt, finden sich nach Anwendung hinreichender Mengen Wasserstoffperoxyds 0,165 mMol starke und 1,0 mMol schwache Säure.

Aus den mitgeteilten Angaben geht hervor, daß die Untersuchung der Peroxydierungsreaktion einen gewissen Einblick in das Wesen des auf die Wirkung von Säure stattfindenden Vorgangs der Isopolysäure-Bildung gestattet. Es kann festgestellt werden, daß zweiprotonige Polysalze mit dem Wasserstoffperoxyd unter Bildung einer beträchtlichen Menge starker Säure reagieren. Die Säuremenge ist auf Grund der Gl. (2) zu berechnen. Die bei dem Peroxydieren entstandene starke Säure ist, unserer Meinung nach, die Dihydroperoxy-1-Molybdänsäure, deren eines Proton — wie schon erwähnt — ziemlich stark dissoziiert. Wenn aber mehrprotonige Säurederivate reagieren, so gelangt man zu einem von Gl. (2) bedeutend abweichenden Resultat. In solchen Fällen wird nämlich die Menge der freien Dihydroperoxy-Molybdänsäure — dem anwesenden proportional — vermindert.

Die aus den obigen Ergebnissen gezogene Schlußfolgerung läßt die Frage auftauchen, weshalb in einigen Fällen zweiprotonige Polymolybdatderivate entstehen, während in anderen mehrprotonige Polymolybdatderivate resultieren, bzw. ob sie überhaupt gebildet werden. So ist es z. B. fraglich, ob bei Anwendung von 1,17; 1,33; 1,50; 1,67; usw. Mol Säure pro Molybdat-Ion, Para-, Tri-, Tetra-, Hexa-, usw. Molybdatderivate entstehen. Die Frage scheint ziemlich berechtigt, da einerseits auf Grund der in Abb. 1 mitgeteilten Messungen eine nennenswerte Änderung des pH-Wertes, welche die Bildung der verschiedenen Aggregate begleiten muß, nur nach Zugabe von 1,5 äquivalenter Säure entsteht. Anderseits, weil sich in einigen Fällen mehrprotonige, in anderen aber nur zweiprotonige Polysäuren bilden.

Die erwähnten Probleme lassen uns daran denken, daß auf die Wirkung der Mineralsäure ein Aggregationsgleichgewichtssystem gebildet wird und infolgedessen auf die Wirkung von Säure — ob sie nun in kleinerer oder größerer Menge hinzugegeben wird — ein Gleichgewichtzustand resultiert, in welchem neben einem stabilen Aggregat von großem Ionengewicht wenig kleinere Polysäuren und noch unverändert gebliebene Monomolybdat-Ionen existieren dürften, deren Verhältnis zueinander je nach der zugefügten Säuremenge wechselt. Aus dem Umstand, daß bei dem Peroxydieren aus den Peroxymolybdaten freie Dihydroperoxy-Molibdänsäure, aus den Monomolybdaten aber deren Salz und freie Lauge entstehen, folgt, daß das Verhältnis der stabilen Poly- und noch anwesenden Monomolybdat-Ionen zueinander bestimmen wird, was für Verhältnisse sich bei der Peroxydation ergeben werden, d. h. wieviel starke Säure entstehen wird. Aus den erwähnten Überlegungen ergibt sich die Notwendigkeit der Untersuchung des Aggregationsvorganges. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange.

Die Untersuchung der Dihydroperoxy-Molybdänsäure

In unserer vorangehenden Mitteilung [2] wurden mehrere Ergebnisse beschrieben, auf Grund derer darauf zu schließen ist, daß die Dihydroperoxy-Molybdänsäure eine zweiprotonige Säure ist, aber nur eines ihrer Protone im beträchtlichen Maße dissoziiert. Um die Richtigkeit unserer Folgerung zu beweisen, wurde die Darstellung der freien Dihydroperoxy-Molybdänsäure und die Bestimmung ihrer charakterisierenden Daten versucht.

Zur Bestimmung der Dissoziationskonstanten wurde ganz reine, elektrolytfreie Dihydroperoxy-Molybdänsäure benützt. Zur Darstellung des reinen Stoffes wurden die entsprechenden Mengen von Natrium-1-Molybdat und Wasserstoffperoxyd-Lösungen zusammengebracht, wodurch eine hellgelb gefärbte, stark dissoziierte, alkalische Lösung gewonnen wurde. Diese Lösung wurde auf eine vorher in die Wasserstoffionenform gebrachte, mit Wasser rein gewaschene Dowex 50-Kationenaustauschharz-Säule gegossen. Beim Passieren der Säule wurden die Alkali-Ionen völlig mit Wasserstoffionen ausgetauscht. Nach dem Austausch nahm die Lösung tiefgelbe Farbe an und ihr Säuregehalt hatte beträchtlich zugenommen. So konnten z. B. in einer 0,455 Mol $MoO_2(OOH)_2$-Lösung pH $=$ 1,40 und in 0,0235 Mol-Lösung pH $=$ 2,18 gemessen werden. Die Lösung wurde nachher sowohl qualitativ, als auch quantitativ untersucht und festgestellt, daß sie ganz reine Dihydroperoxy-Molybdänsäure enthielt. Einige Anteile der so hergestellten Lösung wurden mit 02 Mol Kaliumhydroxyd-Lösung titriert. Eine solche, mittels einer Glaselektrode aufgenommene Titrationskurve ist in Abb. 3 dargestellt.

Wie ersichtlich, weist die Titrationskurve — den Erwartungen entsprechend — zwei Stufen auf, die Inflexionspunkte (pH $=$ 6, bzw. pH $=$ 10,1) beweisen die Gegenwart einer starken und einer schwachen Säure. Da der Wert der Dissoziationskonstante der starken Säure größer als 10^{-3} ist, kann er auf Grund der Titrationskurve nur approximativ bestimmt werden. Bei verschiedenen Konzentrationen wurden für den Wert von K_1 ungefähr $3 \cdot 10^{-3}$ erhalten.

Der Wert der der zweiten Dissoziationsstufe entsprechenden Konstante ist dagegen infolge des schwachen Charakters der Säure nicht genau zu bestimmen. Der Wert von K_2 kann nach der Titrationskurve auf Grund des beim Halbneutralisieren beobachteten pH-Wertes auf $7 \cdot 10^{-10}$ geschätzt werden.

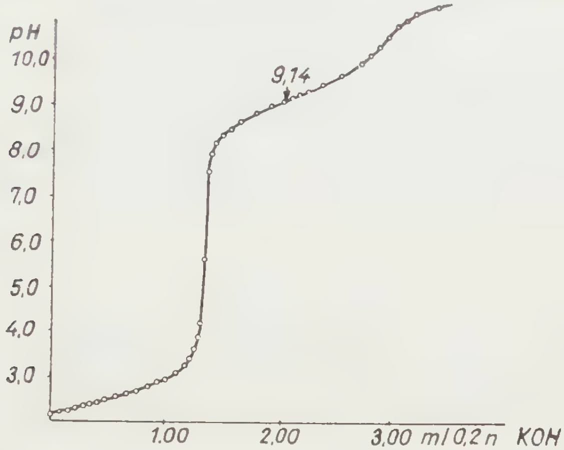
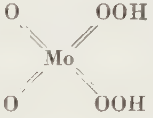


Abb. 3. Titration von $2{,}35 \cdot 10^{-2}$m $MoO_2\begin{matrix}/OOH\\ \backslash OOH\end{matrix}$

Nach unseren Untersuchungen ergeben sich also für die Struktur und den Charakter der Dihydroperoxy-Molybdänsäure folgende Daten:



$$\begin{matrix} O & & OOH \\ & Mo & \\ O & & OOH \end{matrix}$$

$K_1 \approx 3 \cdot 10^{-3}$

$K_2 \approx 7 \cdot 10^{-10}$

Zum Schluß sei noch kurz auf die Frage eingegangen, wie die Polymolybdat-Ionen auf die Wirkung von Wasserstoffperoxyd in einfache Ionen zerfallen, und weiterhin, ob mit peroxydierten Polymolybdat-Ionen zu rechnen ist. Die Frage wurde in Verbindung mit einem 4-Molybdat-Präparat untersucht. Eine 0,1 mMol »4-Molybdat«-Lösung wurde mit Wasserstoffperoxyd titriert und die darauffolgende pH-Änderung gemessen. Bei den Messungen ergab sich folgendes: Selbst auf die Wirkung geringer Mengen Wasserstoffperoxyds findet eine Verminderung des pH-Wertes statt, was darauf schließen läßt, daß bei der Reaktion nicht das Peroxydieren des »Tetramolybdats«, sondern dessen unter Peroxydieren einsetzender Zerfall erfolgt. Wäre nämlich ein Peroxydieren ohne Zersetzung vor sich gegangen, so hätte eine pH-Zunahme — wie sie Gl. (1) zeigt — beobachtet werden müssen.

Die Existenz der Peroxy-Polymolybdaten wurde von früheren Autoren auf die Beobachtung gegründet, daß sich die Lösung von Polymolybdaten bei

Anwesenheit einer kleinen Menge von Wasserstoffperoxyd grellgelb färbt und ihre Stabilität wesentlich größer, als die des Diperoxy-Molybdats ist. Es wurde erwähnt, daß die Dihydroperoxy-Molybdänsäure auch schon in einer dünnen Lösung intensiv gelb (ihre Kristalle sind orange) und die Verbindung ziemlich stabil ist. Wenn man noch bedenkt, daß bei der Titration mit Wasserstoffperoxyd statt der pH-Zunahme eine pH-Abnahme stattfindet, folgt, daß bei der Reaktion von Polymolybdaten mit Wasserstoffperoxyd nicht Peroxy-Polymolybdaten, sondern freie Dihydroperoxy-1-Molybdänsäure entstehen.

Verfasser spricht Prof. Dr. Z. G. SZABÓ, Korr. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften für sein stetiges Interesse seinen aufrichtigen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gefunden, daß die auf die Säureeinwirkung stattfindende Aggregation der Alkali-1-Molybdate bei Anwesenheit genügender Menge Wasserstoffperoxyds ausbleibt. Wenn man Polymolybdat-Ionen mit Wasserstoffperoxyd reagieren läßt, tritt eine Desaggregation ein und es bilden sich Dihydroperoxy-1-Molybdänsäure, bzw. deren Alkalisalze. Die Reaktion des Peroxydierens kann mit der folgenden Gleichung charakterisiert werden:

$$Na_2O \cdot X\,MoO_3 + 2X\,H_2O_2 \rightleftharpoons X\,HMoO_6^- + 2\,Na^+ + (X-2)H^+ + (X+1)H_2O$$

Es wurde die freie Dihydroperoxy-1-Molybdänsäure hergestellt und deren Dissoziationskonstanten ermittelt: $K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 7 \cdot 10^{-7}$

LITERATUR

1. K. F. **JAHR**: Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–46, III. 188–191.
2. L. J. **CSÁNYI**: Acta Chim. Hung. **14**, 69 (1958).

REACTION OF MOLYBDATE IONS WITH HYDROGEN PEROXIDE, II.

Reaction of polymolybdate ions and hydrogen peroxide

L. J. CSÁNYI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University, Szeged)

Received November 26, 1955

Summary

Investigations showed that the aggregation of alkali-1-molybdates observed under the action of acids does not take place in the presence of adequate amounts of hydrogen peroxide. When polymolybdate ions react with hydrogen peroxide, a de-aggregation proceeds, leading to the formation of dihydroperoxy-1-molybdic acid and its alkali salts, respectively. The reaction of peroxidation may be defined by the equation

$$Na_2O \cdot X\,MoO_3 + 2X\,H_2O_2 \rightleftharpoons X\,HMoO_6^- + 2\,Na^+ + (X-2)H^+ + (X+1)\,H_2O$$

Free dihydroperoxy-1-molybdic acid was prepared. Its dissociation constants were determined ($K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 7 \cdot 10^{-7}$).

О РЕАКЦИИ ИОНОВ МОЛИБДЕНАТА И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА. II.

Реакция ионов полимолибдената и перекиси водорода

Л. Й. ЧАНЬИ

(Институт неорганической и аналитической химии университета, г. Сегед)

Поступило 26 ноября 1955 г.

Резюме

Установлено, что происходящая под действием кислоты аггрегация ионов молибдената, не происходит в присутствии перекиси водорода, достаточного для количественного образования дигидроперокси-l-молибдената. При реакции ионов полимолибдената с перекисью водорода происходит дезаггрегация, в процессе которой образуется дигидроперокси-l-молибденовая кислота, а также ее щелочная соль. Реакция окисления в перекисное соединение может быть охарактеризована следующим уравнением:

$$Na_2O \cdot X\,MoO_3 + 2\,X\,H_2O_2 \rightleftharpoons X\,HMoO_6^- + 2\,Na^+ + (X-2)\,H^+ + (X+1)\,H_2O$$

Автор попытался получить дигидроперокси-l-молибденовую кислоту и определить ее характерные данные. Определенная с приблизительной точностью величина постоянных диссоциации равна: $K_1 = 3 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 7 \cdot 10^{-7}$.

László J. Csányi Szeged, Beloiannisz tér 7.

UNTERSUCHUNG DER KATALYSATOR-PROMOTOR-WIRKUNG BEI DER DEHYDRIERENDEN DARSTELLUNG VON NITRILEN

G. ZEMPLÉN und I. DŐRY

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 17. Dezember 1955

Beim Durchleiten des Gemisches organischer Säuren und Ammoniakgases über dehydrierende Katalysatoren bei höherer Temperatur erhält man meistens mit guter Ausbeute die Nitrile:

$$\text{R-COOH} + \text{NH}_3 \xrightarrow[350-500^\circ]{} \text{R-CN} + 2\,\text{H}_2\text{O}.$$

Die wissenschaftliche und die Patentliteratur erwähnt Aluminiumoxyd [1], Thoriumoxyd [1], Silikagel [2, 3], Ammoniummolybdat [4] und Borphosphat [5] als Katalysatoren, von denen mit Silikagel die beste Ausbeute erhalten wurde. MITCHELL und REID stellten zahlreiche Nitrile unter Anwendung von Silikagel mit einer Ausbeute von 85—95% her.

Während die dehydrierende Nitrilbildung allgemein mit guter Ausbeute verläuft, sind die Konversionswerte bei Anwendung verschiedener Katalysatoren recht schwankend und überschreiten meistens nicht 60%. Mit Erhöhung der Temperatur wächst zwar die Konversion, jedoch zu Lasten der Ausbeute: daher ist es nicht empfehlenswert 500°C zu überschreiten. Unser Ziel war, solche Katalysator-Promotoren aufzufinden, die ohne Erhöhung der Temperatur bessere Konversion ergeben.

Wir untersuchten hiezu die Acetonitrilbildung aus Essigsäure und Ammoniak am Silikagel-Katalysator. Da nach den Vorversuchen die beste Ausbeute (85—95% der Theorie) neben relativ größter Konversion (55%) bei 450°C zu erreichen war, führten wir unsere Untersuchungen bei dieser Temperatur aus. Unsere Versuche bezogen sich:

a) auf die Anwendung flüchtiger Zusatzstoffe, welche mit der Essigsäure gemeinsam verdampft an das Silikagel gelangten,

b) auf feste Stoffe, welche mit dem Silikagel zusammen abgeschieden wurden.

Tabellen I und II enthalten die Versuchsergebnisse. Die angeführten Konversionswerte beziehen sich auf auspräpariertes und in chemisch reinem Zustand hergestelltes Acetonitril. Die Ausbeuten sind in den Tabellen nicht enthalten, da diese (von wenigen Ausnahmen abgesehen) immer ungefähr 90% betrugen.

Tabelle I

Darstellung von Acetonitril am Silikagel-Katalysator mit flüchtigen Zusatzstoffen

Zusatzstoffe	Dosierung* von NH_3 in ml/Minute	Dosierung von CH_3COOH in ml/Stunde	Konversion %
—	270	25	55,0
0,1% $(CH_3O)_3B$	270	25	51,0
0,1% $POCl_3$	270	25	55,5
0,1% $(C_2H_5)_3SiOAc$	270	25	51,0
1,0% $(C_2H_5)_3SiOAc$	270	25	45,0
0,1% $(CH_3)_2SO_4$	270	25	48,0

* Die NH_3-Geschwindigkeit wurde bei 20° C und 760 mm Hg-Säule Druck gemessen.

Aus Tabelle I ist ersichtlich, daß alle Substanzen mit Ausnahme des Phosphoroxychlorids die Konversion vermindern, d. h. das Trimethylborat, das Triäthylacetoxy-silan und das Dimethylsulfat wirken als Inhibitoren in der Reaktion der Nitrilbildung.

Tabelle II

Darstellung von Acetonitril am Silikagel-Katalysator in Gegenwart fester Zusatzstoffe

Zusatzstoffe	Dosierung* von NH_3 in ml/Minute	Dosierung von CH_3COOH in ml/Stunde	Konversion %	Bemerkung
—	380	33	52,0	
1,0% Co_2O_3	380	33	56,0	
1,0% Fe_2O_3	270	25	37,0	CO_2-Entw.
1,0% CaO	380	33	35,5	,,
1,0% TiO_2-Gel	270	25	63,0	
2,0% TiO_2-Gel	270	25	76,5	
3,0% TiO_2-Gel	270	25	67,5	

* Die NH_3-Geschwindigkeit wurde bei 20° C und 760 mm Hg-Säule Druck gemessen.

Aus Tabelle II ist ersichtlich, daß Titandioxydgel an Silikagel als Promotor der Nitrilbildung wirkt ; für die Promotor-Wirkung spricht, daß es in geringer Menge angewendet die Konversion beträchlich erhöht. Es ist jedoch nicht vorteilhaft, dessen Menge über eine bestimmte Grenze zu erhöhen. Die Gegenwart von Eisenoxyd und Calciumoxyd initiiert einen anderen Reaktionsverlauf :

die Bildung von CO_2 weist auf die Pyrolyse der Essigsäure hin, was auch durch die gleichzeitige Abnahme der Ausbeute wahrscheinlich ist.

Die Promotorwirkung des Titandioxyds haben wir auch durch die Reaktion der Propionitrildarstellung bewiesen. Wir erreichten eine Konversion von 69,6% bei 375° C unter Anwendung gewöhnlichen Silikagels, wenn die Propionsäure mit einer Geschwindigkeit von 33 ml/Stunde dosiert wurde und die Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks 350 ml/Minute war. Unter den gleichen Bedingungen stieg die Konversion mit einem Silikagel, das 2,0% Titandioxyd enthielt, auf 87,6%.

Wir schreiben die Promotorwirkung des Titandioxyds der Strukturänderung des Silikagels zu.

Wir danken der Leitung der Fabrik *Chinoin* für die moralische und finanzielle Unterstützung, wodurch die Ausführung unserer Versuche ermöglicht wurde. Ferner danken wir Herrn Dr. Z. Földi für die wertvollen Ratschläge, Frau Smudla, geb. E. Holzhacker und Herrn K. Jakus für die wertvolle Hilfe bei der Ausführung der Versuche und für die Anfertigung der Analysen.

Beschreibung der Versuche

Angewendete Chemikalien

1. Eisessig wurde durch Ausfrieren und Destillation gereinigt.
2. Die Propionsäure wurde zweimal destilliert.
3. Das Ammoniakgas wurde einer Flasche entnommen und vor Gebrauch durch Überleiten über Natronkalk getrocknet.
4. Den Silikagel-Katalysator bereiteten wir nach Laska und Prokop [6] aus Wasserglas mit Salzsäure. Die Zusatzstoffe gaben wir in Form der Chloride zu der Salzsäure vor Abscheidung der Gels. Das getrocknete Silikagel wurde bei 500° im Luftstrom aktiviert.
5. Die flüchtigen Zusatzstoffe waren durch Destillation gereinigte Handelswaren; das Triäthyl-acetoxy-silan stellte uns das Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, Budapest zur Verfügung, wofür wir auch auf diesem Wege danken.

Anordnung des Versuchsapparates

Die Reaktionen wurden in einem horizontalen Reaktionsrohr ausgeführt, dessen Temperatur durch einen automatisch arbeitenden elektrischen Heizkörper mit einer Genauigkeit von ± 2°C auf die gewünschte Temperatur einreguliert wurde. Wir verwendeten als Reaktionsrohr ein Quarzrohr von 700 mm Länge und von 25 mm Durchmesser, in welches wir von Fall zu Fall 200 g Katalysator einfüllten. Das Ammoniak wurde in einem elektrisch geheizten Rohr auf 550°C vorgewärmt und seine Strömungsgeschwindigkeit mit einem Rotameter gemessen. Die Essigsäure (bzw. Propionsäure) wurde aus einem Tropftrichter in das Verdampfungsgefäß gebracht, das wir durch automatisch regulierte elektrische Heizung auf 150° C erwärmten. Das erhaltene Produkt wurde in einem absteigendem Kühler kondensiert und in einer eisgekühlten Vorlage gesammelt. Das in Überschuß angewandte Ammoniak haben wir vor dem Entweichen durch Wasser streichen lassen. Beim Aufarbeiten vereinigten wir dieses Waschwasser mit dem in der Vorlage gesammelten Produkt.

Darstellung von Acetonitril an mit Titandioxydgel aktiviertem Silikagel

100 ml (105 g) Eisessig wurde in einem mit Siedesteinen gefüllten und auf 150° C geheizten Verdampfungsgefäß bei einer Zuflußgeschwindigkeit von 25 ml/Stunde verdampft und in ein mit titandioxydhaltigem Silikagel gefülltes Reaktionsrohr geleitet. Gleichzeitig wurde ein auf 550°C vorgewärmter und getrockneter Ammoniakstrom mit einer Geschwindigkeit von 270 ml/Minute durch das Reaktionsrohr geleitet. Die Temperatur des Reaktors wurde

auf 450°C gehalten. Das aus dem Reaktor austretende Gasgemisch wurde abgekühlt und das in der Vorlage gesammelte wässerig-ammoniakalische Acetonitril mit dem Waschwasser vereingt. Aus dem erhaltenen Produkt wurde bei der Temperatur des Wasserbades das azeotrope Gemisch von Acetonitril—Ammoniak—Wasser abdestilliert. Das Destillat wurde mit Eisessig neutralisiert, wobei das entstehende Ammonacetat das Acetonitril aussalzte. Das Aussalzen wurde durch Zugabe von Kaliumkarbonat vervollständigt. Nach Trennung der beiden Schichten und Trocknen des rohen Acetonitrils über Kaliumkarbonat wurden 55,05 g Substanz erhalten, welche bei 81,6—81,8° C destillierte. Aus dem Reaktionsgemisch kann durch Eindampfen 13,0 g Ammonacetat zurückgewonnen werden. Die Konversion beträgt 76,5%; Ausbeute: 85%. CH_3-CN $M = 41,05$. Gefundene Reinheit 99,85; 100,05%.

(Es wurde nach der Vorschrift von Mitchell und Reid [3] durch Verseifen mit Schwefelsäure analysiert.)

Darstellung von Propionitril an mit Titandioxydgel aktiviertem Silikagel

102 ml (100 g) Propionsäure wurde aus einem auf 160°C erwärmten Verdampfungsgefäß bei einer Zuflußgeschwindigkeit von 33 ml/Stunde verdampft und die Dämpfe in ein mit aktiviertem Silikagel gefülltes Reaktionsrohr geleitet. Gleichzeitig wurde durch das Rohr ein auf 550°C vorgewärmter Ammoniakstrom mit einer Geschwindigkeit von 350 ml/Minute geleitet. Die Temperatur des Reaktors wurde auf 375°C gehalten. Das entweichende Reaktionsgemisch wurde abgekühlt und das Kondensat mit der Waschflüssigkeit vereint aufgearbeitet: aus dem Gemisch wurde das azeotrope Gemisch von Propionitril—Wasser—Ammoniak ausdestilliert. Nach Neutralisierung des Destillates mit Eisessig wurde das Propionitril abgeschieden, über Kaliumkarbonat getrocknet und destilliert. Das Destillat wiegt 65,15 g, es siedet bei 97,1—97,4°C. Es kann 9,4 g Ammoniumpropionat zurückgewonnenen werden. Die Konversion beträgt 87,6%; Ausbeute 95%.

C_2H_5-CN (55,08) Gefundene Reinheit 99,92; 99,79%.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Verfasser untersuchten die Darstellung aliphatischer Nitrile aus dem Gasgemisch der Säure und des Ammoniaks bei hoher Temperatur an Silikagelkatalysator, in Gegenwart verschiedener Zusatzstoffe.

2. Sie stellten fest, daß flüchtige Zusatzstoffe, wie $(CH_3O)_3B$, $(C_2H_5)_3SiOCOCH_3$, $(CH_3)_2SO_4$ eine Inhibitorwirkung zeigen.

3. Von den festen Zusatzstoffen (Co_2O_3, Fe_2O_3, CaO, TiO_2) zeigte Titandioxyd eine bedeutende Promotorwirkung, indem die Konversion bei sonst gleichen Bedingungen um etwa 15% stieg.

LITERATUR

1. G.D. van Epps, E. E. Reid: J. Am. Chem. Soc. **38**, 2130 (1916).
2. R.L. Kramer, E. E. Reid: J. Am. Chem. Soc. **43**, 880 (1921).
3. J. A. Mitchell, E. E. Reid: J. Am. Chem. Soc. **53**, 321 (1931).
4. A. P. 2 132 849 (1939).
5. A. P. 2 200 734 (1940).
6. F. Laska, V. Prokop: Chem. Listy **35**, 218 (1944).

STUDIES ON THE ACTION OF CATALYST PROMOTERS IN THE PREPARATION OF NITRILES BY DEHYDRATATION

G. ZEMPLÉN and I. DŐRY

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received December 17, 1955

Summary

1. The preparation of aliphatic nitriles from a mixture of acid and gaseous ammonia by means of dehydratation was studied at elevated temperatures over silicagel catalysts in the presence of various additions.

2. Volatile additions as $(CH_3O)_3B$, $(C_2H_5)_3SiOCOCH_3$, $(CH_3)_2SO_4$ proved to act as inhibitors.

3. Of solid additions (Co_2O_3, Fe_2O_3, CaO, TiO_2) an appreciable promoting effect was observed with titanium dioxide gel. Under otherwise identical experimental conditions, the rate of conversion was raised by about 15%.

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ ПРОМОТЁРОВ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ДЕГИДРАТАЦИОННОМ ПОЛУЧЕНИИ НИТРИЛЕЙ

Г. ЗЕМПЛЕН и И. ДЭРИ

(Институт органической химии Технического университета, г. Будапешт)

Поступило 17 декабря 1955 г.

Резюме

1. Изучалось дегидратационное получение алифатических нитрилей из смеси кислоты и аммиачного газа при высокой температуре, над катализатором-силикагелем, в присутствии различных прибавочных материалов.

2. Установлено, что летучие прибавочные материалы, как:
$(CH_3O)_3B$, $(C_2H_5)_3$ $SiOCOCH_3$, $(CH_3)_2SO_4$, оказывают ингибиторное действие.

3. Из твердых прибавочных материалов (Co_2O_3, Fe_2O_3, CaO, TiO_2) при применении геля двуокиси титана наблюдалось значительное промотерное действие, поскольку конверсия — в аналогичных условиях — повышалась примерно 15%-ами.

István Dőry Budapest, XI. Gellért-tér 4.

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XVI.

AUTOXIDATION OF ASCORBIC ACID AS A FUNCTION OF pH VALUES IN THE PRESENCE OF VARIOUS ALKALIES

Z. Csűrös and J. Petró

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received January 3, 1956*

Introduction

In the course of earlier measurements [1] differences were observed in the progress of the autoxidation of ascorbic acid when, under otherwise quite identical conditions and at the same pH value various alkalies (potassium, sodium or ammonium hydroxide) were applied. This observation seemed to indicate a special catalytic action of various alkalies.

Investigators studying the autoxidation of ascorbic acid as a function of pH values so far used either sodium [2] or ammonium hydroxide [3], taking the action of these agents as identical, at the same pH value. **Parrod**, however, pointed out differences between these alkalies [4, 5] in that oxamide precipitated under the action of air oxygen when ammoniacal solutions of ascorbic acid were allowed to stand, whereas no precipitation appeared in solutions containing sodium hydroxide.

On studying this problem, an experimental technique described in a previous communication [1] was applied. It is, however, emphasized that the pH values were not constant during the experiments. The initial pH values, in general, will be here given. In figures where pH values are indicated on the abscissa, show the processes as functions of the initial pH values. In Figs. 2, 3, 4, 7, 8 and 9 the amount of alkali added is denoted by M (in moles) (column "*a*"), the initial pH (column "*b*") and the final pH (column "*c*"), this latter in parentheses. Curves with sodium hydroxide are identical to those in the earlier communication [1].

Own experiments

1. Oxygen uptake of ascorbic acid under the action of KOH, NH_4OH and NaOH

In Fig. 1 the changes of pH values of a solution of 0,200 g ascorbic acid in 10 ml water are plotted against the added amounts of alkali (in moles). Curves established with various alkalies are located, as expected, in the order of the concentration of alkalies. This obviously follows from the fact that the pH value of 1,0 *N* NH_4OH applied for alkalification (11,59) appreciably ranges below that of 1,0 *N* NaOH (13,93) or KOH (13,94).

---

* Presented March 4, 1955 by Z. Csűrös. Part XV : Acta Chim. Hung. **8**, 283 (1955).

Amounts of oxygen taken up in the presence of 0—5 moles of KOH, NaOH and NH_4OH, respectively, are plotted in Figs. 2, 3 and 4, respectively, against the time elapsed.

On studying the curves from 0 to 2 moles, it is striking (Fig. 2), that in the presence of KOH the oxygen uptake ranges exceedingly low, as in the case of alkali it amounts to over 60 and 120 minutes, respectively, it is very rapid and even attains an equilibrium. Up to 2 moles these curves run close beside each other (small differences in oxygen uptakes).

In comparison to tests with KOH, values of oxygen uptake increase with NaOH, as shown by the curves of Fig. 3. The rise of the quantity of added alkali has a more pronounced action on oxygen uptake (curves run farther apart from each other).

Values of oxygen uptake with ammonium hydroxide, as indicated by Fig. 4, rise steadily. Although this increase exceeds that of the corresponding tests with KOH, excepting with 2 moles, the data does not attain those with NaOH.

With sodium hydroxide certain scattering may be observed at about 1 mole of alkali (Fig. 3), whereas with both the other alkalies the values of oxygen uptake definitely increase, even with 1 mole of alkali (Figs. 2 and 4).

Although with all three alkalies, up to initial pH values of 5,5 the values of pH shift to the alkaline region as the reaction progresses, this shift is more moderate with KOH and NH_4OH than with NaOH. The quantity at the addition of which no fluctuation of pH was observed ranged 3 moles with NaOH, 5 moles with KOH and 6 moles with ammonia.

Fig. 5 may be considered as the combination of Figs. 2, 3 and 4, showing the amount of oxygen taken up in 300 minutes in the presence of various alkalies, plotted against initial pH values (Fig. 5) and against moles of added alkali (Fig. 6).

The decreases of the reducing capacity in the presence of potassium, sodium and ammonium hydroxides, respectively, plotted against values of oxygen uptake are indicated in Figs. 7, 8 and 9, according to the principles described in an earlier communication [1]

2. *Rates of reaction*

Fig. 10 shows the overall apparent constants of rates of reaction calculated by the rate equation of reactions of first order, plotted against initial pH values.

Fig. 11 indicates overall constants of rates of reaction plotted against moles of added alkali.

Discussion

On studying the changes in the pH values of a solution of ascorbic acid plotted against the moles of added alkali, it can be stated that various molar quantities of different alkalies are required to adjust the same pH value, preconversely, at the same pH value, the solution contains various molar quantities of the different alkalies (Fig. 1). This latter value, owing to the pronounced sensitivity of the autoxidation of ascorbic acid against alkalies, appreciably affects the process.

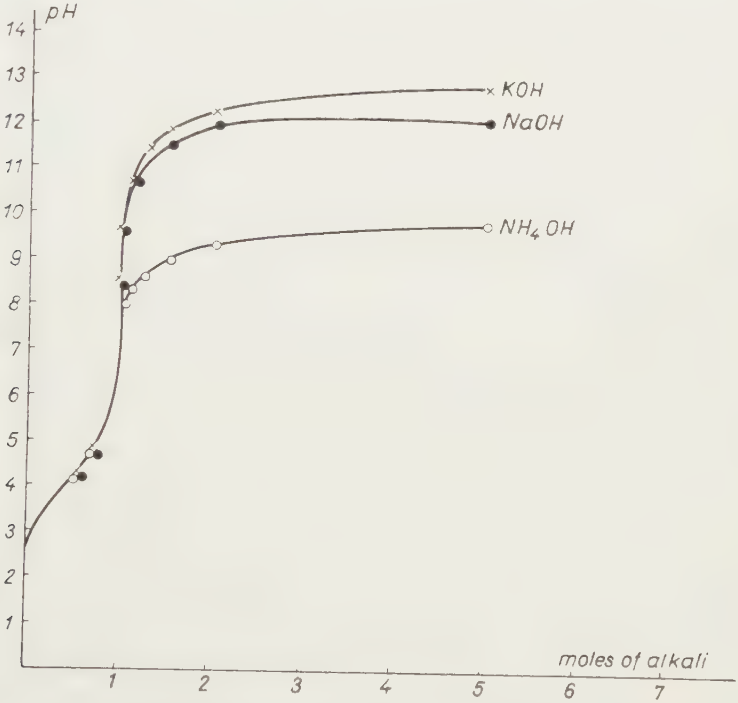


Fig. 1. Changes in the pH value of a solution of 200 mg ascorbic acid in 10 ml water, plotted against added molar quantities of NaOH, KOH and NH_4OH

This action was also observed when measuring the oxygen uptake in the presence of various alkalies. On adding identical quantities of alkali, the greatest oxygen uptake was attained with NaOH. The uptake of oxygen was terminated the earliest (over 1,2 moles) with KOH, and, in general, the amount of oxygen uptake was the smallest. In the presence of NH_4OH, the uptake of oxygen was never terminated in 300 minutes, and the amount of oxygen taken up generally exceeded that with KOH (Figs. 2, 3 and 4).

As regards to the point of termination of oxygen uptake, sodium hydroxide has a medium place between both the other alkalies. On comparing those

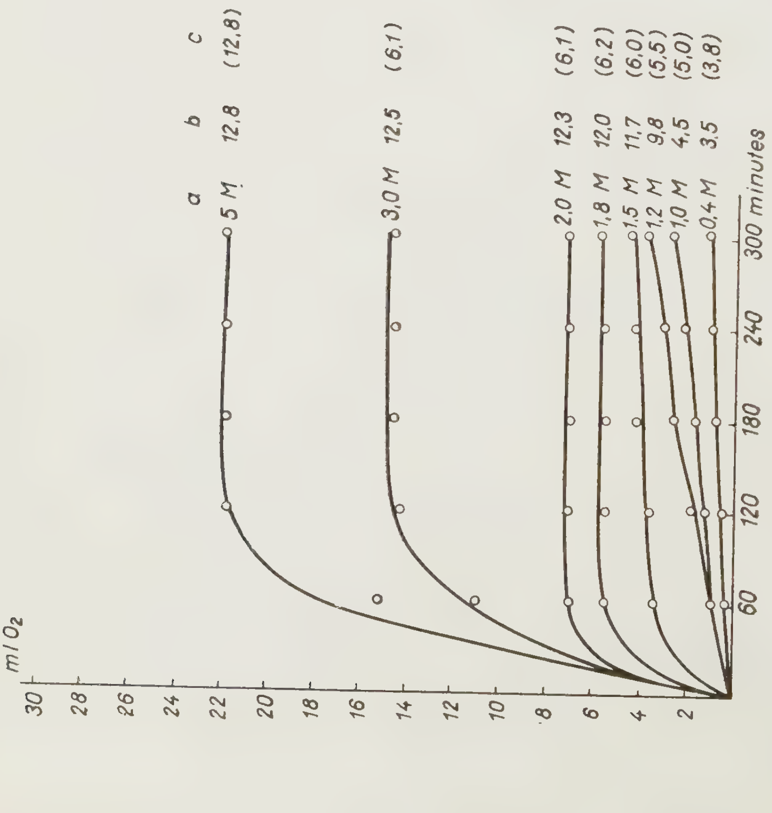


Fig. 2. Oxygen uptake of ascorbic acid with potassium hydroxide, plotted against the time elapsed
column „a": molar quantity of added alkali
column „b": initial pH value
column „c": final pH value

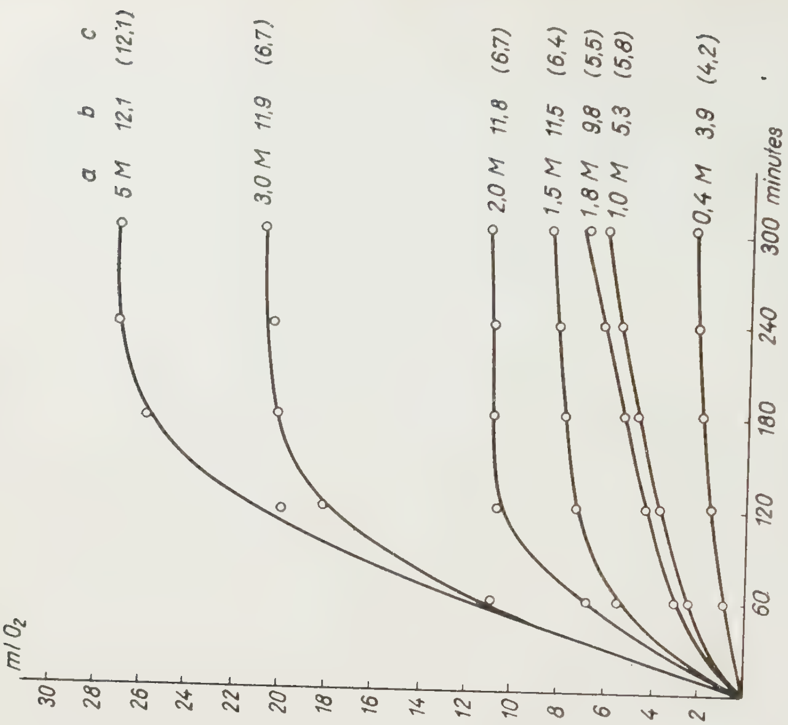


Fig. 3. Oxygen uptake of ascorbic acid with sodium hydroxide, plotted against the time elapsed
column „a": molar quantity of alkali added,
column „b": initial pH value,
column „c": final pH value

quantities of oxygen uptake in the complete (initial) pH region (Fig. 5) with various alkalies, it may be stated that the oxygen uptake is the greatest up to pH 9 with NaOH, whereas over this value (between 9 and 10 pH) with ammonia it shows a maximum. The favourable effect of ammonia may be interpreted by its presence at identical pH values in higher molar amounts than with both other bases (its quantity being at pH 10 the quadruplicate of the others). KOH proved to be the least favourable on oxygen uptake. Accordingly, the conclusions are not reliable, when the phenomenon is studied only as a function of pH values. When, however, it is completed by curves plotted against moles of added alkali (Fig. 6), in order to understand the action of excess alkali, the special behaviour of ammonia disappears at this point of view. Its effect becomes even weaker than that of both the other alkalies applied in identical molar quantities. With all three alkalies the value of oxygen uptake rises with the increasing amounts of alkali applied, the order of activity being NaOH, NH_4OH

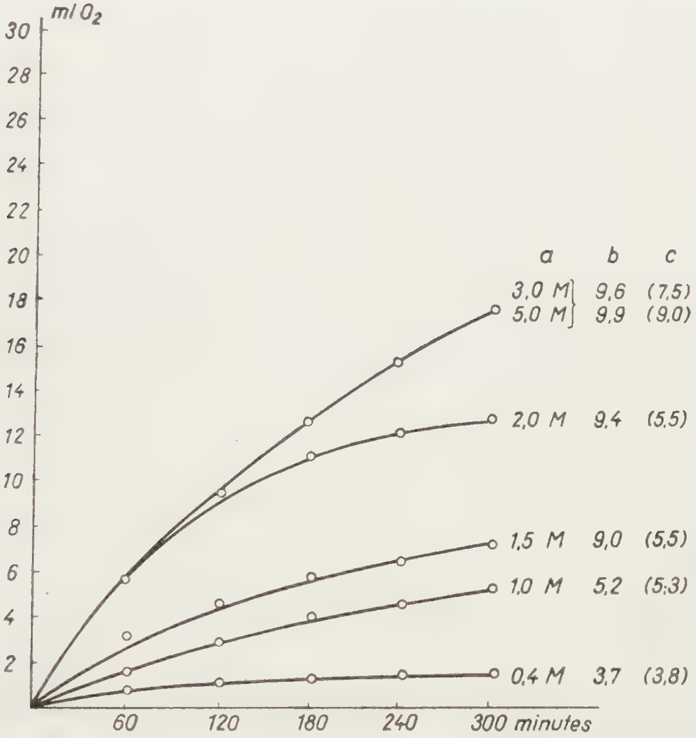


Fig. 4. Oxygen uptake of ascorbic acid with ammonium hydroxide, plotted against the time elapsed
column „a": molar quantity of alkali added,
column „b": initial pH value, column „c": final pH value

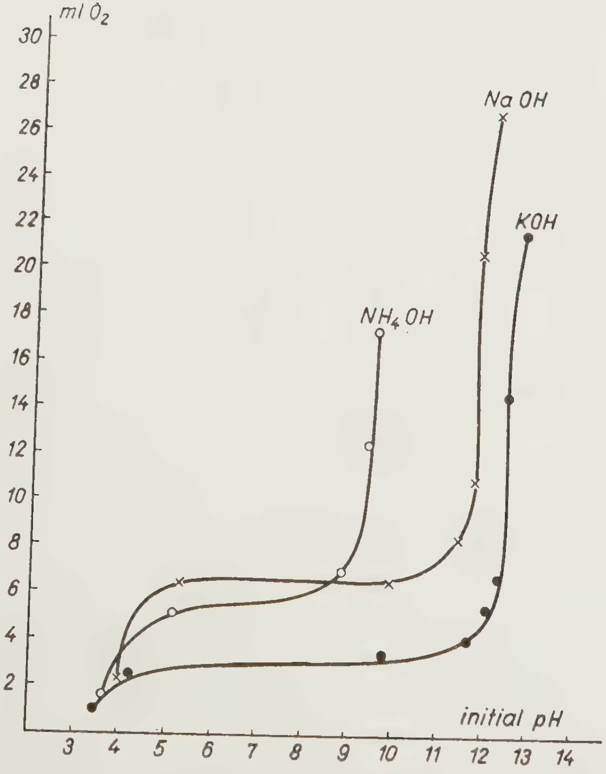


Fig. 5. Oxygen uptake of ascorbic acid in 300 minutes with sodium, potassium and ammonium hydroxide, respectively, plotted against initial pH values

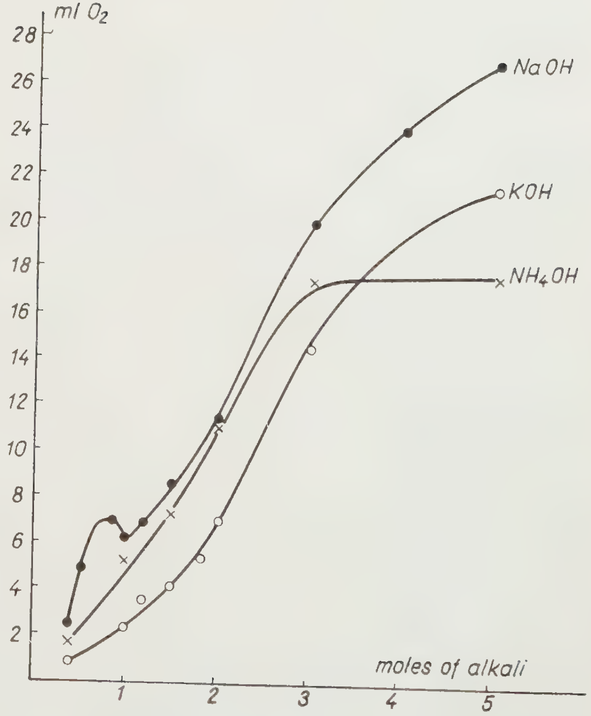


Fig. 6. Oxygen uptake of ascorbic acid in 300 minutes with sodium, potassium and ammonium hydroxide, respectively, plotted against the molar quantities of added alkali

and KOH. The differences are, although far from being great, yet well observable, and indicate the special activity of the various alkalies.

On studying the problem of reversibility (Figs. 7, 8 and 9), it was found that at identical molar quantities KOH encourages the reversibility of the process far less than NaOH does. In the KOH curves of Fig. 7 it is very conspicuous that in the initial section the reducing capacity decreases extremely slowly, in spite of the definite oxygen uptake, and the decrease is terminated just at the point when the uptake of oxygen ceases. This can be attributed to the fact that of the tested alkalies, just potassium hydroxide mostly facilitates the cleavage of the lacton ring of ascorbic acid. Diketo-gulonic acid formed by this oxidation and ring cleavage parallel with it is of reducing nature and is able to compensate the decrease of reducing capacity due to decomposure of ascorbic acid by oxidation. This presumption is confirmed by the observation also shown in Fig. 7, that in reaction mixtures containing 0,4 and 0,5 mole potassium hydroxide, the reducing power of the solution during the test is greater than that corresponding to 200 mg ascorbic acid. According to the investigations of Ghosh [6] diketo-gulonic acid is the sole substance of reducing nature formed in this reaction. However, the decomposition of diketo-gulonic acid is a slow process, as stated in our observations and by the investigations of Wildenhagen and Wegner [7]. This follows from the fact that from 1,5

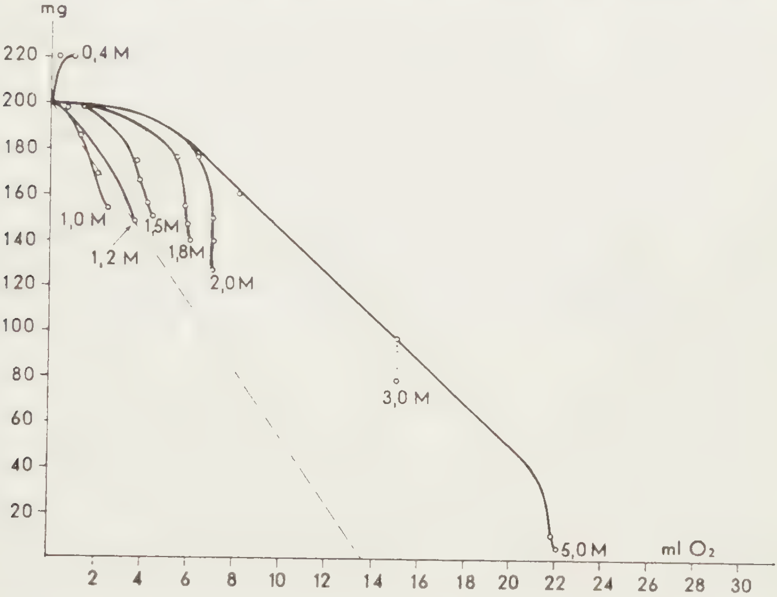


Fig. 7. Decrease of the reducing power of a solution of ascorbic acid in the presence of potassium hydroxide, plotted against the quantity of oxygen taken up

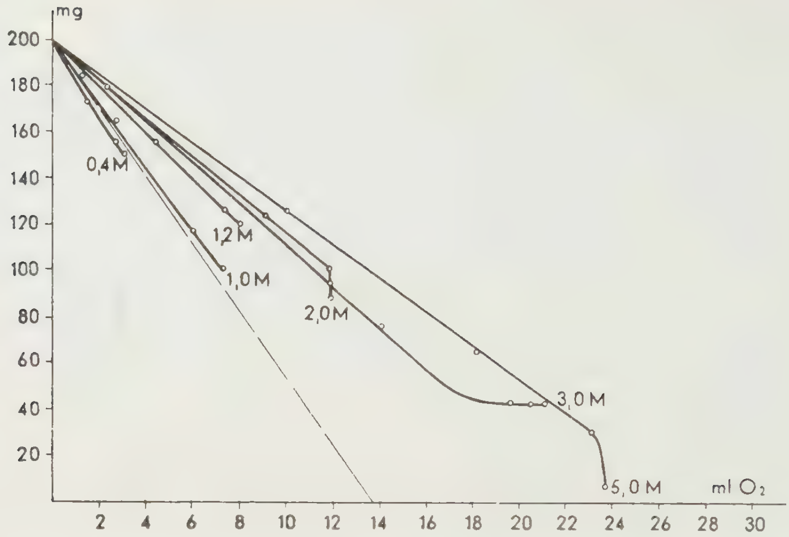


Fig. 8. Decrease of the reducing power of a solution of ascorbic acid in the presence of sodium hydroxide, plotted against the quantity of oxygen taken up

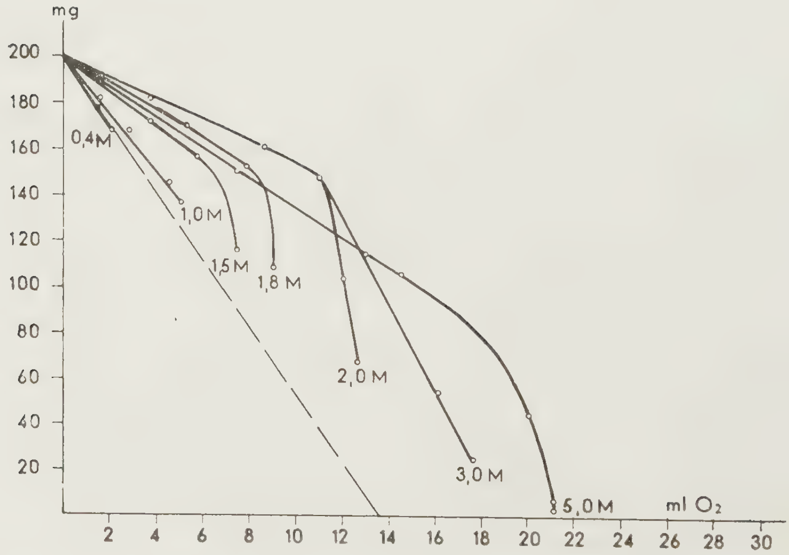


Fig. 9. Decrease of the reducing power of a solution of ascorbic acid in the presence of ammonium hydroxide, plotted against the quantity of oxygen taken up

moles of alkali upwards, where the phenomenon may be observed, the decrease of reducing power was, on all tests carried out with the same molar quantities, the smallest with potassium hydroxide, and the greatest (excepting with 2 moles of alkali) with sodium hydroxide, ammonia occupying a medium position.

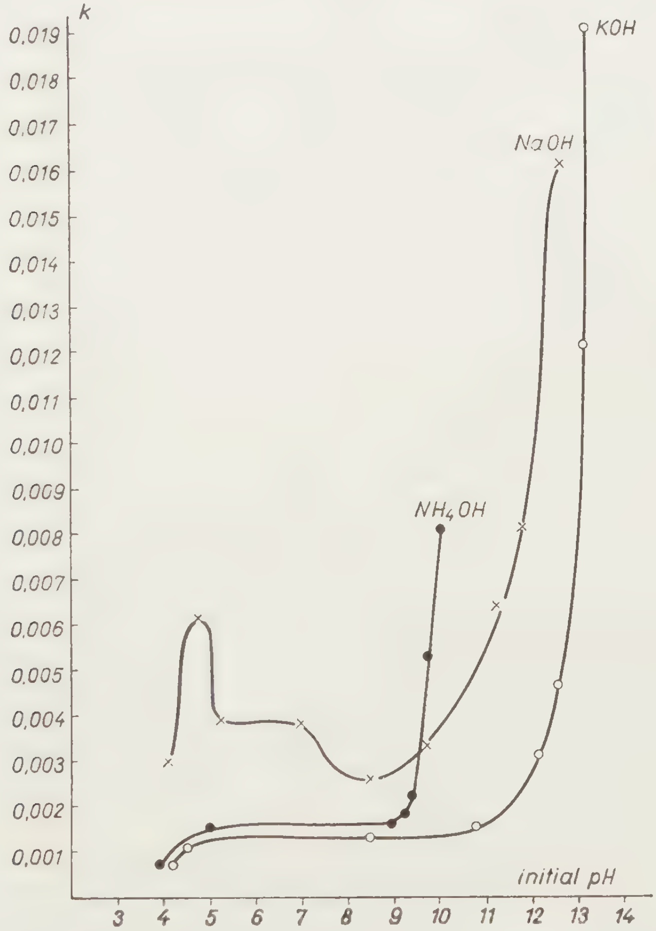


Fig. 10. Correlation of the overall constant of rate of reaction in the decomposition of ascorbic acid with the initial pH value, in the presence of sodium, potassium and ammonium hydroxide, respectively

However, with both latter alkalies the ends of the curves are not so abrupt as with potassium hydroxide.

The rate of reaction (Fig. 10) was, up to initial pH values 9,5, the highest with sodium hydroxide, over this value to pH 10,1 with ammonia (which may be interpreted by great molar excess), over this value to pH 12,6 sodium, than potassium hydroxide again follows. Rates of reaction of various regions of pH show a sharp correlation with the nature of alkali. With sodium hydroxide the constant of rate of reaction shows a quick rise over alkali additions exceeding 2 moles, whereas this limit ranges 2,5 and 3 moles, respectively, with ammonia

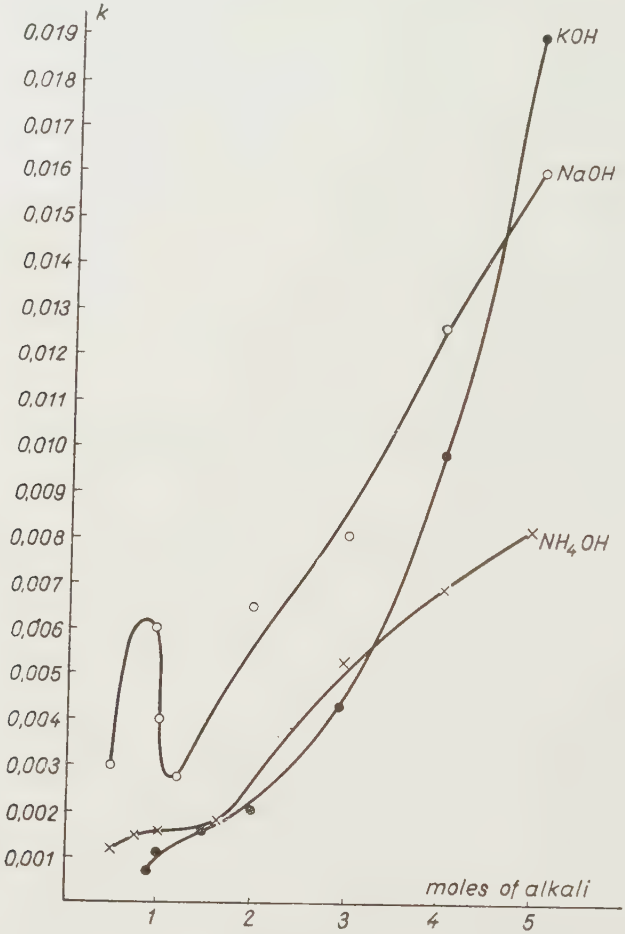


Fig. 11. Correlation of the overall constant of rate of reaction in the decomposition of ascorbic acid with the molar quantities of added sodium, potassium and ammonium hydroxide, respectively

and potassium hydroxide. Up to initial pH values of 9, the overall constant of rate of reaction ranged considerably lower with potassium and ammonium hydroxide and the maximum appeared with sodium hydroxide at 1 mole alkali, which could not be observed. According to this, it would be more practical to use potassium or ammonium hydroxide for the preservation of pharmaceutical solutions of ascorbic acid although the process is somewhat more irreversible with these alkalies as with sodium hydroxide. Storage tests are required to decide whether storability can be improved by utilising the action of these opposite effects.

On examining the overall rate constant plotted against the moles of added alkali (Fig. 11), it may be stated that up to 4.5 moles of alkali, the reaction proceeds the quickest with sodium hydroxide, over this amount with potassium hydroxide. whereas ammonia yields low values almost identical with those of potassium hydroxide, the process being the slowest with 3,5 moles of ammonia.

The differences in rates of reaction in the presence of various alkalies may be in the first line attributed to the different actions on the lactone ring of ascorbic acid and, respectively, of dehydroascorbic acid. The correlation of these effects with the rate of oxidation has already been mentioned in earlier communications [1]. In addition, as ascorbic acid has stronger reactivity in the ionic state, alkalies of various strength may affect, besides their specific action, also the concentration in varying extents of this ionic form.

Thanks are expressed to **Erzsébet Erdős** for carrying out the measurements.

SUMMARY

Differences were observed in the oxidation of ascorbic acid in an alkaline medium when, under otherwise identical conditions, sodium hydroxide, or potassium or ammonium hydroxide were applied. Over pH 8, the molar amounts of the various alkalies present at the same pH value are different. The progress of the reaction is more precisely defined by the molar quantity of alkali present than by the pH value alone. Conditions of reaction are not unequivocally determined by only stating the pH value or only the molar quantity of added alkali without as well mentioning the nature of alkali. Using identical molar quantities of various alkalies, there are also differences (specific effects), however, of much smaller order than those obtained when comparing tests carried out at the same pH values. This difference can be observed in the values of oxygen uptake, in the overall rate of reaction and in the steps of the progress of reaction. In the function of initial pH values sodium hydroxide proved to have the most favourable effect.

LITERATURE

1. Z. **Csűrös** and J. **Petró**: Acta Chim. Hung. 7, 199 (1955).
2. E. A. **Scheinkmann**: Chem. Zbl. **1941**, 1187.
3. J. **Preiss** and H. **Baur**: Dissertation, Zürich (1936).
4. J. **Parrod**: Bull. soc. chim. France 5, 938 (1938).
5. J. **Parrod**: Bull. soc. chim. France 6, 392 (1939).
6. J. C. **Ghosh**: Chem. Zbl. **1938**, 3695.
7. R. **Wildenhagen** and H. **Wegner**: Ber. **72**, 2010 (1939).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XVI.

Autoxydation von Ascorbinsäure als eine Funktion der Ausgangswerte des pH, in Gegenwart verschiedener Alkalien

Z. CSŰRÖS und J. PETRÓ

(Institut für Organische Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 3. Januar 1956

Zusammenfassung

Es wurden gewisse Unterschiede bei der Oxydation ven Ascorbinsäure in alkalischem Medium in dem Falle festgestellt, wenn — unter übrigens ganz gleichen Versuchsbedingungen— Natrium- bzw. Kalium- oder Ammoniumhydroxyd anwesend war. Über pH 7 sind die verschiedenen Alkalien bei demselben pH-Wert in verschiedenen molaren Mengen anwesend, und der Verlauf der Reaktion kann durch die molare Menge der anwesenden Alkalien besser charakterisiert werden, als mit dem pH-Wert. Die Reaktionsverhältnisse sind nicht vollkommen eindeutig bestimmt, wenn nur der pH-Wert oder *nur* die Menge der zugegebenen Alkalien — ohne Angabe der Qualität des angewandten Alkalis — bekannt sind. Bei den gleichen molaren Mengen von verschiedenen Alkalien wurden Unterschiede beobachtet (spezifische Wirkung), die jedoch niedriger waren, als wenn Versuche mit gleichen pH-Werten verglichen wurden. Diese Unterschiede zeigen sich in der Sauerstoffaufnahme, in der Bruttogeschwindigkeit der Reaktion und in den Stufen des Verlaufes der Reaktion. Als Funktion des Ausgangswertes des pH wies im allgemeinen das Natriumhydroxyd die stärkeste Wirkung auf.

ИССЛЕДОВАНИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ. XVI.

Самоокисление аскорбиновой кислоты в зависимости от исходной величины pH, под действием различных щелочей

З. ЧЮРЁШ и Й. ПЕТРО

(Институт органической химической технологии Политехнического университета, г. Будапешт.)

Поступило 3 января 1956 г.

Резюме

Самоокисление аскорбиновой кислоты в щелочной среде обнаруживает разницу в зависимости от того, применяется ли — при одинаковых прочих условиях — гидроокись натрия, калия, или аммония. Отдельные щелочи — выше pH 7 — при одной и той-же величине pH присутствуют в разном молярном количестве, поэтому характеристика прохождения реакции количеством молей щелочи является более точной, чем значением pH. При знании только pH, или если дано лишь количество молей добавленной щелочи, условия реакции не охарактеризованы единозначно. Различные щелочи даже при одинаковых молярных количествах вызывают разницу (удельное действие), но эти разницы менее значительны, чем при сопоставлении опытов, проведенных при одинаковом значении pH. Эта разница обнаруживается в поглощении O_2, в общей скорости реакции и в прохождении отдельных ее звеньев. В зависимости от исходной величины pH, самый лучший эффект получается при применении NaOH.

Prof. Dr. Zoltán Csűrös
József Petró
} Budapest, XI. Budafoki út 4.

EVALUATING PROCEDURES EMPLOYED IN THE METHOD OF SUCCESSIVE ADDITION OF THE SPECTRAL ANALYSIS

Z. Nagy

(Institute of Medical Chemistry, Medical University, Debrecen)

Received February 1, 1956*

Introduction

In the emission spectral analysis the determination of the concentration of the material to be tested generally takes place with the aid of comparative (standard) tests [1]. The method of successive addition is, however, often used [2, 3]. The advantage of the latter method is its quickness, because the often difficult and tedious chemical preparatory work can be just shortened by omitting the synthetic preparation of the standard (comparative) samples.

In the case of the method of successive addition the material to be tested, divided into several equal portions, serves as comparative sample. The first portion is left unchanged while in the others the concentration of the element to be determined is raised by successive additions of known quantities. The unknown concentration of the element to be determined may be inferred from spectrograms, knowing the increasing light intensity of the measured analytical lines. This inference can be carried out with the aid of different evaluating procedures.

The following experimental equation existing in spectral analysis may be considered as basis of the evaluation :

$$I = I_v/I_a = k \cdot (c_v/c_a)^n \tag{1}$$

where I is the ratio of intensity of the unknown element (I_v) and of the measured analytical lines of the internal standard element (I_a)
c_v is the concentration of the unknown element
c_a is the concentration of the internal standard element present in constant amount
k is an unknown constant
n is an unknown exponent, the so-called emission factor.

In connection with the above equation it is worth mentioning that generally

$$n \approx 1 \tag{2}$$

if the measured line is not a line of self-absorption. This condition is generally fulfilled. Independent of this, the value of n can be considered 1 even in the

---

* Presented June 28, 1957 by L. Erdey.

case of higher concentration, if the line is free from self-absorption. Under such circumstances the slope of the working curve predominantly amounts to 45°. Otherwise, if a self-absorption appears at the line, then $n < 1$, while when the material meanwhile selectively distillates (volatile elements) then $n > 1$ [2]. So *e. g.* in case of analysing alloys of Mg-Al and Al-Mg, the value of n amounts to about 1,5 [4].

In every case when the value of n can be assumed with good approximation to be unity, namely, when the self-absorption of the line is negligible, a direct correlation exists between the line intensity and the concentration of the element to be determined. A great deal of the methods mentioned in literature works on the basis of this condition, and the evaluating procedure can be most simply solved by extrapolation [1] or with approximation, graphically [5].

The methods recently described are more and more aspiring to make the evaluation also possible in the case when $n = 1$ [2, 3, 6].

Starting from the principle of successive addition, a new and exact mathematical evaluating procedure has been elaborated which also yields good results when the value of n considerably deviates from the unity. If $n = 1$, then any of the equations (5) to be later described is sufficient alone to the computation of x.

The determination of concentrations may be carried out by the aid of the experimental expression described above :

$$I_v/I_a = k \cdot (c_v/c_a)^n \tag{1}$$

where c_v/c_a is the relative concentration,
I_v/I_a is the intensity of the spectrum lines observed in connection with the concentration,
k is an unknown factor of proportionality, and
n is an unknown exponent.

The measurement is carried out in such a way that materials of concentrations a_1 and a_2, respectively, are added to the material of unknown concentration, when

$$0 < a_1 < a_2 \tag{3}$$

and the intensities of the spectrum lines observed in connection with the materials of concentration c, $(c + a_1)$, and $(c + a_2)$ are measured. If these intensities are successively I_v, I_v', and I_v'', then according to the expression (1) the following equation system is available to determine the unknown quantities k, c and n :

$$\begin{aligned} k \cdot c^n &= I_0 \\ k\,(c+a_1)^n &= I_1 \\ k\,(c+a_2)^n &= I_2 \end{aligned} \tag{4}$$

(The intensity ratios I_v/I_a, I_v'/I_a and I_v''/I_a have been successively designated by I_0, I_1 and I_2, while the relative concentration (c_v/c_a) simply by c, in order to avoid later the more complicated formulas. Dividing the second and third equations by the first one. the following equation system is obtained :

$$(1 + a_1 x)^n = I_1/I_0 \tag{5}$$
$$(1 + a_2 x)^n = I_2/I_0$$

if here

$$1/c = x \tag{6}$$

Substituting the following expression obtained from the first equation (5)

$$n = \frac{\log I_1/I_0}{\log (1 + a_1 x)} \tag{7}$$

into the second equation (5), and using the designation

$$\beta = \frac{\log I_2/I_0}{\log I_1/I_0} = \frac{\log I_2 - \log I_0}{\log I_1 - \log I_0} \tag{8}$$

after rearrangement the following equations are obtained :

$$1 + a_2 x = e^{\beta \cdot \log (1 + a_1 x)} = e^{\log (1 + a_1 x)^{\beta}}$$

that is

$$1 + a_2 x = (1 + a_1 x)^{\beta} \tag{9}$$

In this equation the known components are : a_1 and a_2, as well as β on basis of the intensity measurements, according to the equation (8).

It is worth mentioning that β has a special physical meaning because, according to equation (8), I_2 and I_1 designate the relative intensity changes measured when adding the quantities a_2 and a_1, while I_0 designates the relative intensity belonging to the initial (unknown) concentration, consequently it is the quotient of the logarithms of the quotients of the corresponding intensity ratios.

This quotient may be determined simply by measuring the blackening difference of the line-pair. Namely

$$\log I_2/I_0 = \log I_2/I_a - \log I_0/I_a \tag{10}$$

where I_a is the line intensity of the ground element, further in this way

$$\log I_2/I_0 = 1/\gamma\, (\Delta F_2 - \Delta F_0) \tag{11}$$

where γ is the slope of the straight part of the characteristic (blackening) curve of the photographic emulsion, while ΔF_0 and ΔF_2 are the measured differences of the values of the corresponding line-blackenings.

Consequently, reducing by γ:

$$\beta = \frac{\Delta F_2 - \Delta F_0}{\Delta F_1 - \Delta F_0} \tag{12}$$

The needed figure x, that is the reciprocal of the concentration, is given by the solution (9). The value $x = 0$ is evidently the root of the equation (9), but our problem is still not solved, because in this case the value of c would be $c = \infty$, on the basis of equation (6). Accordingly, the reciprocal of the concentration c is given by the positive root of the equation (9).

It can be proved that equation (9) has merely one positive root. This single positive root, that is the needed concentration, can be graphically determined as follows.

The left side of equation (9) that is

$$y_2 = 1 + a_2 x$$

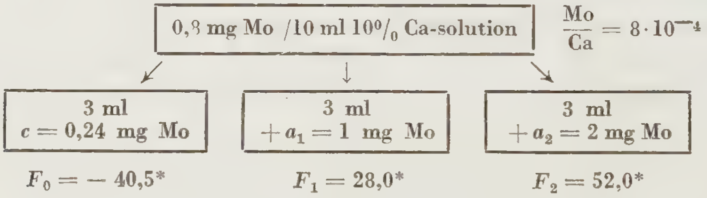
represents a straight line, while the right side of this equation, that is

$$y_1 = (1 + a_1 x)^\beta$$

represents a parabola of grade β. According to the equation (9), the root is at the point where the two curves intersect. The reciprocal of the wanted value of concentration is given by the abscissa of this point.

In a graphical way the computation of a concentration may be illustrated by the following example.

Let us take a solution of a calcium salt of unknown molybdenum content, in which the slight quantity of molybdenum shall be determined by the evolved method, using spectral analysis with successive additions (Fig. 1).



$$\boxed{1 + a_2 x = (1 + a_1 x)^\beta} \quad \text{(I)}$$

$$\boxed{\beta = \frac{\Delta F_2 - \Delta F_0}{\Delta F_1 - \Delta F_0} = 1{,}35} \quad \text{(II)}$$

straight; $y_1 = 1 + a_2 x$

parabola of grade β; $y_2 = (1 + a_1 x)^{1,35} = \log 1 + a_1 x$

Fig. 1

* with SEIDEL transformation

For that purpose 3×3 ml portions are pipetted from the solution ; the first portion is left unchanged, while a solution containing 1 mg molybdenum is added to the second portion, and a solution containing 2 mg molybdenum is added to the third one. The usual set of spectrograms is taken (possibly by parallel determinations). Then the blackening differences are successively measured, and the value of β is calculated by expressions (II) or (12). The curves are plotted on the basis of expression (I) (Fig. 2).

The reciprocal of the wanted value of concentration can be read on the curve. Proceeding this way, the quantity of the determined molybdenum was 0,222 mg, instead of the measured quantity of 0,240 mg.

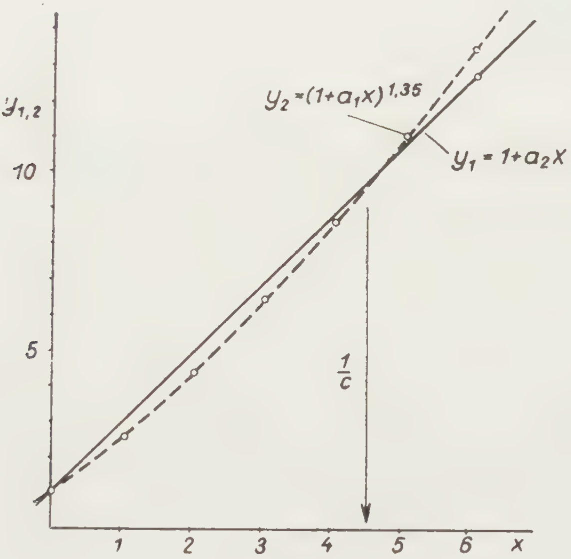


Fig. 2

The graphic way of calculating the concentration is a little tedious ; therefore it is planned to establish the wanted concentrations by the aid of nomograms, the design of which is in progress.

The evaluating method described requires only the knowledge of a_1 and a_2, as well as the determination of the value of β, which, on the basis of the known blackening differences ΔF_0, ΔF_1 and ΔF_2, can be carried out with simple operations, by the aid of equations (12) and (II), respectively.

Thanks are expressed to J. ACZÉL and B. GYIRES, leaders of the Institute for Applied Mathematics of the Hungarian Academy of Sciences (Group of Debrecen) for their assistance in carrying out the calculations arising in connection with this work, and in drawing the nomograms as well.

SUMMARY

At the method of successive addition the evaluating procedure serving to determine the initial concentration can be carried out graphically by the aid of extrapolation or approximation. Starting from these methods, a new method of evaluation was evolved by the aid of which the concentration can be determined on basis of the formula: $1 + a_2x = (1 + a_1x)^\beta$, where a_1 and a_2 are the added quantities and x is the reciprocal of the concentration to be determined. The exponent β can be calculated from data of measurements of blackening, while the concentration can be determined in a graphical way or by nomograms.

LITERATURE

1. J. Mika, T. Török: Chemical Emission Spectral Analysis. 1954 (in Hungarian).
2. N. W. H. Addink: Rec. Trav. Chim. Pays Bas **70**, 155 (1951).
3. N. W. H. Addink: ibidem, **70**, 168 (1951).
4. T. Török: Paper presented at the Meeting of the Scientific Association of Machine Industry held in Budapest, December 5, 1953.
5. A. Gatterer: Spectrochimica Acta **1**, 513 (1941).
6. V. Gazzi: Angew. Chemie **66**, 205 (1954).

ÜBER DIE IN DER SPEKTRALANALYSE BEI DER METHODE DER SUKZESSIVEN ZUSÄTZE ANGEWANDTEN AUSWERTUNGSVERFAHREN

Z. NAGY

(Institut für Medizinische Chemie der Medizinischen Universität, Debrecen)

Eingegangen am 1. Februar 1956

Zusammenfassung

Bei der Methode der sukzessiven Zusätze kann die Anfangskonzentration durch Extrapolation bestimmt oder aber annäherungsweise graphisch ausgewertet werden. Auf Grund dieser Methoden wurde ein neues Auswertungsverfahren entwickelt, mit dessen Hilfe die Konzentration durch die Formel $1 + a_2x = (1 + a_1x)^\beta$ berechnet werden kann, wo a_1 und a_2 die zugesetzten Substanzmengen, und x den Reziprokwert der zu bestimmenden Konzentration bedeuten. Der Zahlenwert des Exponenten β kann aus Schwärzungsmessungen berechnet, während die Konzentration graphisch oder durch entsprechende Nomogramme bestimmt werden kann.

ПРИЕМЫ ОЦЕНКИ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ МЕТОДЕ СТИПЕНЧАТОЙ ДОБАВКИ В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

З. НАДЬ

(Институт медицинской химии Медицинского университета, г. Дебрецен.)

Поступило 1 февраля 1956 г.

Резюме

При методе ступенчатой добавки начальная концентрация может определяться графически экстраполированием или приближением. Исходя из этих известных методов, автор разработал новый метод оценки, с помощью которого концентрация определима на основании следующей формулы: $1 + a_2x = (1 + a_1x)^\beta$, где a_1 и a_2 обозначает прибавленные количества, а x — обратную величину определимой концентрации. Показатель β вычисляется на основании измерения почернения, а концентрация определяется графически, или-же с помощью номограмм.

Zoltán Nagy, Debrecen, Bem József tér 18/b.

ÜBER DEN KUPFERKOMPLEX DES GLYKOKOLLS

J. Nyilasi und É. Vargha

(Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der L. Eötvös-Universität, Budapest)

Eingegangen am 8. März 1956*

Im Laufe von Untersuchungen über die Hydrolysierungsgeschwindigkeit der Komplexe, die Gelatine in alkalischem Medium mit Schwermetallen bildet, wurde festgestellt, daß die Zersetzung des Glykokolls — durch die Ammoniak freigesetzt wird — in großem Maße durch die Entstehung der Komplexe gefördert wird [1]. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Menge des angewandten Metalles und dem Ausmaße ab, in welchem das System mit Luftsauerstoff in Berührung kommt [2]. Dies beweisen mit verschiedenen Mengen durchgeführte Biuretreaktionen. Im Besitze dieser Erfahrungen schien es lohnend, die Frage der Desamination der Kupferkomplexe des Glykokolls eingehend zu untersuchen.

Zur Herstellung der Komplexe wurde je 1 g Glykokoll (von der Firma Hoffmann La Roche) in einen 100 ml Meßkolben eingewogen, dann in wenig Wasser gelöst. Weiterhin wurde so viel Kupfersulfatlösung zugegeben, daß $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_8$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{30}$, $^1/_{40}$, $^1/_{50}$, $^1/_{60}$, $^1/_{80}$, $^1/_{200}$ bzw. $^1/_{400}$ Atomgewichtsbruchteil Kupfer auf ein Molekül Glykokoll fiel. Zu den Lösungen wurde alsdann so viel Natriumhydroxidlösung zugesetzt, daß die Konzentration der freien Lauge in den schließlich auf 100 ml aufgefüllten Gemengen 1n war — abgerechnet die zum Glykokoll und zum Ausscheiden von $Cu(OH)_2$ genötigte NaOH-Menge.

Je 10 ml von den so hergestellten Gemengen wurden in 50 ml fassende Kjeldahlkolben eingemessen und diese in ein Wasserbad von 100° C eingestellt. In die Kolben wurde ein Glasrohr, als Luftkühler, mittels eines Gummistopfens eingesetzt. Das absteigende Ende des Rohres tauchte in einen Kolben mit 2%iger H_3BrO_3-Lösung. Während des Fortschreitens der Reaktion wurde immer ein Kolben aus dem Wasserbad genommen und abgekühlt. Nach Einstellung des pH-Wertes auf 11 mittels eines Borat—Natron-Puffergemisches wurde das freigewordene Ammoniak im Vakuum bei 40° C abdestilliert, in 1/70n Schwefelsäure aufgefangen, danach der Säureüberschuß mit 1/30n Natronlauge in Anwesenheit von einem Methylrot—Methylenblau-Indikatorgemisch zurücktitriert.

Die Versuchsergebnisse sind — bezogen auf 1 g Glykokoll — aus den beigefügten Abbildungen ersichtlich. In Abb. 1 sind die aus den verhältnismäßig größere Kupfermengen enthaltenden Gemischen freigewordenen Ammoniakstickstoffmengen in Proportion zur Reaktionszeit dargestellt. Man sieht, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit — wenn $^1/_2$ Atomgewicht Kupfer auf 1 Molekül Glykokoll fällt — einen eigenartigen Verlauf nimmt und auf eine autokatalytische Reaktion hindeutet. Das Freiwerden des Ammoniaks geschieht nämlich anfangs ziemlich langsam, erhöht sich dann in 10 Stunden rasch. Eine ähnliche Zersetzung des Glykokolls wurde schon früher von **Windisch** [3], später von **Varga** beobachtet [4] — mit Voraussetzung eines oxydativen Vorganges, wobei das entstehende CuO eine bedeutende Rolle spielt.

---

* Vorgelegt von V. **Bruckner** am 8. November 1957.

Mit der Verminderung des Kupfergehaltes ($^1/_4$, $^1/_8$) werden die Kurven immer flacher, woraus folgt, daß auch die Geschwindigkeit der Desamination mit dem Metallgehalt proportional abnimmt. Wird aber der Metallgehalt noch weiter vermindert (Abb. 1, Kurven $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{30}$, weiterhin Abb. 2, Kurven $^1/_{40}$ und $^1/_{50}$), so steigt die Abspaltungsgeschwindigkeit des Ammoniaks wieder an, und die bei den früheren — größere Kupfermengen enthaltenden — Proben beobachtete sog. »Latenzperiode« wird immer mehr verschwommen.

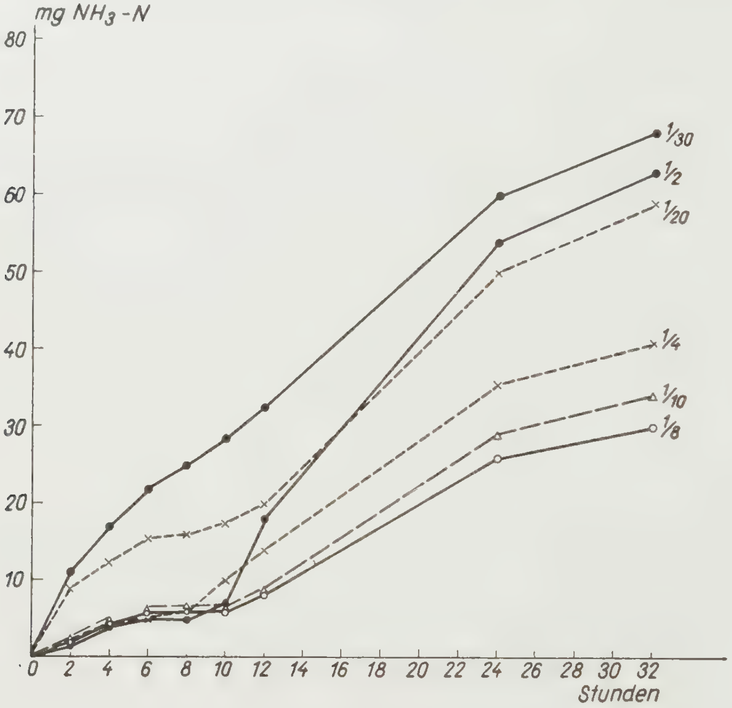


Abb. 1

Wird der Metallgehalt noch mehr herabgesetzt (Abb. 2, — $^1/_{60}$, $^1/_{70}$, $^1/_{80}$, $^1/_{200}$, $^1/_{400}$), so nimmt die freiwerdende Ammoniakstickstoffmenge stufenweise wieder zu.

Um den Zusammenhang der Zersetzungsgeschwindigkeit des Glykokolls mit der anwesenden Kupfermenge besser zu veranschaulichen, wurden die bei der Zersetzung von 1 g Glykokoll entstehenden Ammoniakstickstoffmengen in mg-Werten in Abb. 3 auf gegebene Zeitpunkte bezogen (6, 12 und 24 St.) — in Proportion zum Metallgehalt dargestellt. Wie ersichtlich, verändert sich die Größe der Desamination mit der Verminderung des Metallgehaltes — die

6stündigen Zeitpunkte berücksichtigend — im Sinne einer Maximumkurve. Die Stelle des Maximalwertes entspricht der $^1/_{40}$ Kupfermenge. Bei den Proben von 12 bzw. 24 St. nimmt die Größe der Ammoniakabspaltung anfangs immer mehr ab. Fällt $^1/_8$ Atomgewicht Kupfer auf 1 Mol Glykokoll, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit die geringste. Vermindert sich aber der Metallgehalt noch weiter, so steigt das Ausmaß der Desamination rasch an, danach nimmt es wieder ab. Die Stelle des Maximums entspricht hiemit dem $^1/_{50}$ Atomgewicht Kupfermenge.

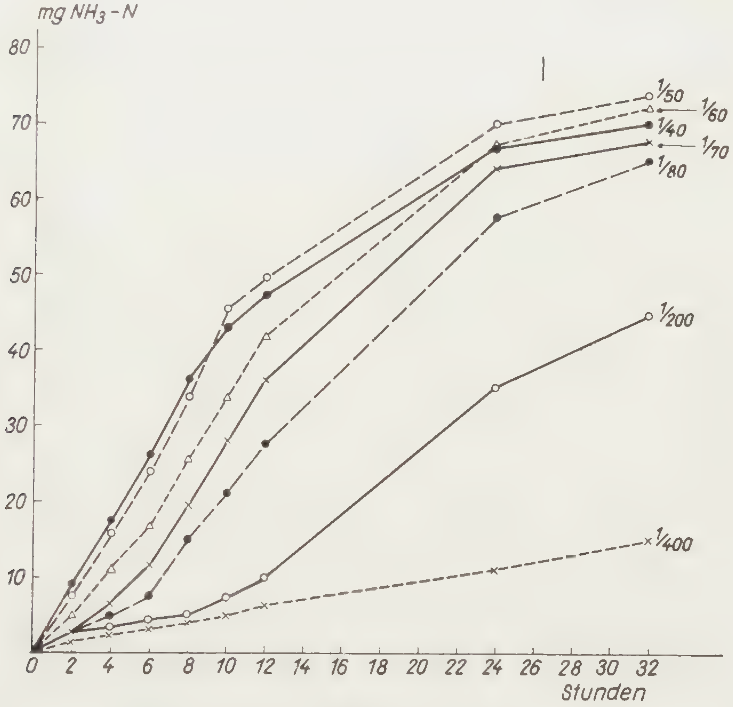


Abb. 2

Es sei erwähnt, daß die einer Maximum- und Minimumkurve entsprechende Geschwindigkeitsänderung katalytischer Reaktionen bei Reaktionen von anderem Typus früher auch schon beobachtet wurden. So stellen Csűrös und Mitarbeiter [8], weiterhin Erdey-Grúz und Szabó [6] bei Hydrierung organischer Substanzen, Buzágh und Mitarbeiter [7] zwischen der Geschwindigkeit der H_2O_2-Zersetzung, bzw. der Umbildung des Natriumpyrophosphates und der Katalysatormenge einen ähnlichen Zusammenhang fest. Die Veränderung der Geschwindigkeit im Sinne der Maximum-Minimumkurve ist auch bei den heterogen katalytischen Autoxydationsvorgängen bekannt (Csűrös, Géczy, Faragó [8]).

Im Laufe unserer weiteren Versuche wurde geprüft, wie die Desaminationsverhältnisse sich ändern, wenn die Komplexe mit dem Luftsauerstoff in gesteigertem Maße in Berührung kommen. Zu diesem Zweck wurden die Gemenge von schon bekannter Zusammensetzung und Konzentration — in einen 200 ml Kjeldahlkolben gebracht und durch die Flüssigkeit mittels eines, bis an den Kolbenboden **reichenden** Glasrohres ammoniak- und kohlensäurefreie Luft geblasen (etwa 20 Lit. pro St.). Die Kolben waren mit einem 40 cm langen Rückflußkühler versehen. Die Kühler standen mittels doppelter Knierohre mit Vorratskolben in Verbindung, die $^1/_{70}$ n Schwefelsäure zum Auffangen des Ammoniaks enthielten. Die Ausgangsrohre dieser Vorlagen waren an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen.

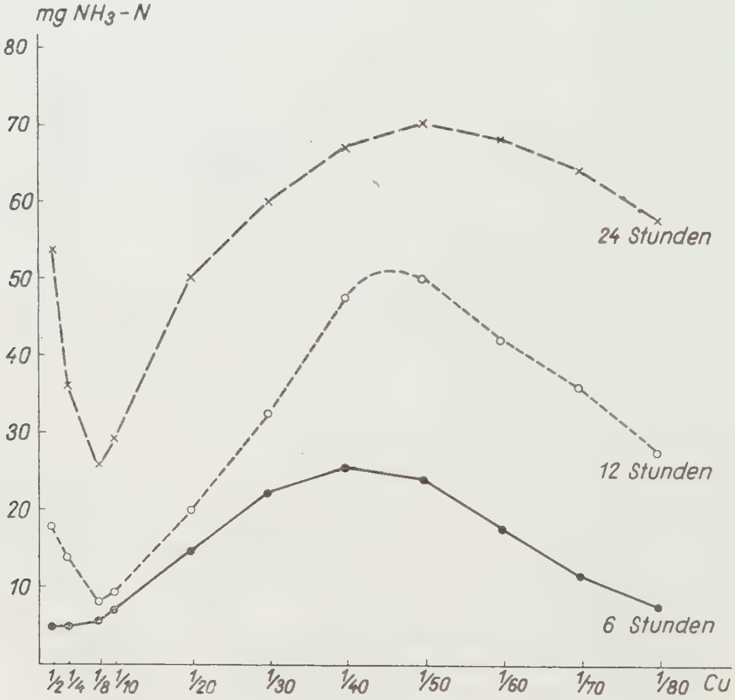


Abb. 3

Die während der Luftdurchsaugung freigewordenen Ammoniakstickstoffmengen sind — bezogen auf 1 g Glykokoll — in Proportion zur Reaktionszeit in Abb. 4 dargestellt. Die Versuchsdaten zeigen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Glykokolls in großem Maße durch die intensive Berührung der Komplexe mit dem Luftsauerstoff erhöht wurde. Zum Vergleich wurden die freigewordenen Ammoniakstickstoffmengen — bezogen auf 6 und 12 Stunden — im Zusammenhang mit der Veränderung des Kupfergehaltes dargestellt, wobei die Komplexe einerseits in einem annähernd geschlossenen Raum stehen gelassen wurden, anderseits durch sie ein Luftstrom gesaugt wurde. Wie aus der Abbildung gut ersichtlich, nahm nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit infolge der gesteigerten Sauerstoffzufuhr zu, sondern auch die, im Sinne der Maximum—Minimumkurve im Laufe der vorhergehenden Versuche beobachtete Änderung

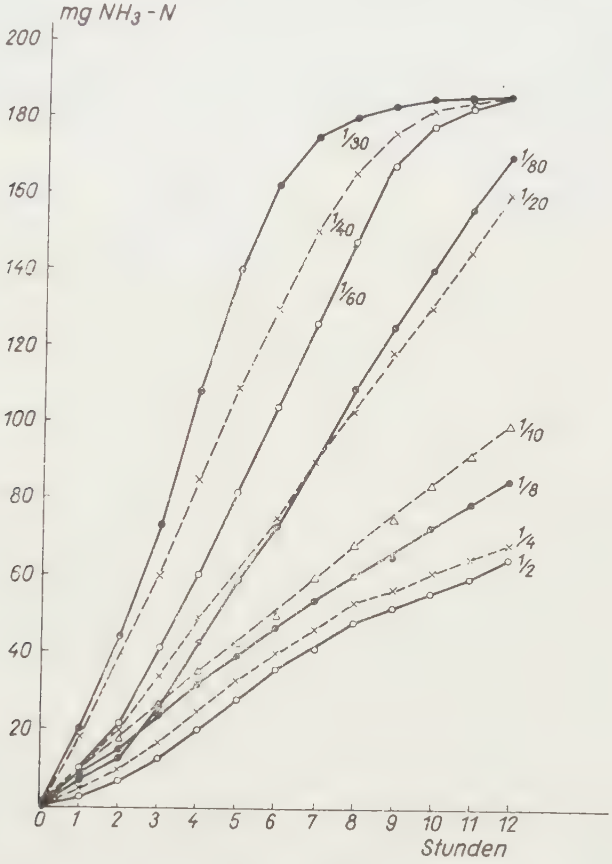


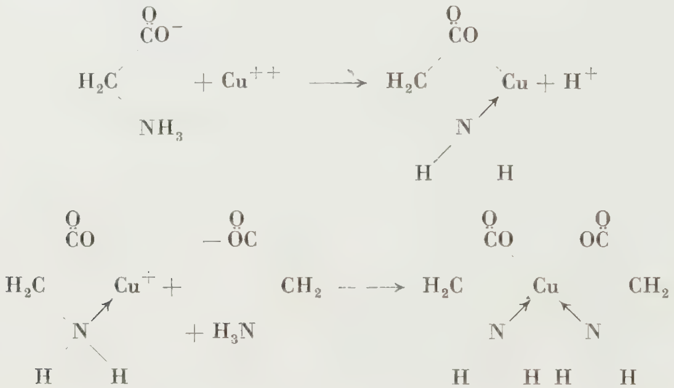
Abb. 4.

der Desaminationsgeschwindigkeit und des Metallgehaltes wurden in solcher Weise modifiziert, daß der Maximumteil der Kurve vollkommen verschwand. Auch die Stelle des Kupfermaximums veränderte sich, indem sie gegen den höheren Kupfergehalt verschoben wurde ($^1/_{30}$).

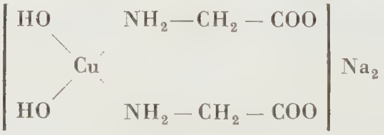
Wir untersuchten auch, wie sich das Ausmaß der Desamination durch die Ausschaltung der Berührungsmöglichkeit mit Sauerstoff ändert. Diese Versuche wurden mittels der oben beschrieben Einrichtung mit solcher Abänderung ausgeführt, daß ein nach Hoffmann [9] vom Sauerstoff befreiter Stickstoffstrom durch die Gemenge geblasen wurde. Unter diesen Umständen konnte eine Stickstoffentwicklung kaum beobachtet werden. Nach 4 St. Reaktionsdauer wurden auf 1 g Glykokoll berechnete — unabhängig vom Metallgehalt — nur 1,0—1,2 mg Ammoniakstickstoff frei. Der oxydative Charakter des Prozesses wurde hiedurch bestätigt.

Zu diesen Untersuchungserfahrungen fügen wir — ohne sie ausführlich erklären zu wollen — folgende Bemerkung.

Glykokoll reagiert mit Kupfer, wie dies durch die früheren Untersuchungen von LEY [10] und die neueren von DOBBIE, KERMACK und LEES [11] bestätigt wurde, in folgender Weise [12].



Der Glykokollkupferkomplex kann in dieser Form nach Feststellungen von BORSOOK und THIMANN [13] nur zwischen den pH-Werten 5—9 existieren, in einem alkalischeren Medium (pH 10—12) nimmt er folgende Struktur an :



Dieser Komplex ist aber unstabil und in einer alkalischen Lösung zerfällt er unter Ausscheidung eines $Cu(OH)_2$- bzw. CuO-Niederschlages.

Nach Feststellungen von KÜNTZEL und DRÖSCHER [14] kann auch der dem Tetraminkomplex ähnliche Glykokoll—Kupferkomplex hergestellt werden, bei welchem 4 Mol Glykokoll auf 1 Atomgewicht Kupfer fallen.

$$[Cu(H_2N-CH_2-COONa)_4](OH)_2.$$

Bei einer niedrigeren Temperatur scheidet kein $Cu(OH)_2$ aus, bei höherer Temperatur aber tritt Zersetzung ein. Mittels weiterer Vermehrung der Glykokoll-Moleküle wird der Komplex in solchem Maße stabil, daß er in einer alkalischen Lösung auch bei höherer Temperatur unverändert bleibt. Die Stabilität kann

— nach KÜNTZEL und DRÖSCHER — mit einer Verschiebung des bestehenden Gleichgewichtes zu Gunsten der Komplexbildung erklärt werden.

Diese, auf die Stabilitätsverhältnisse bezüglichen Beobachtungen stehen im Einklang mit unseren Erfahrungen. Bei der die größte Kupfermenge enthaltenden Probe ($^1/_2$) schied eine große Menge von $Cu(OH)_2$-Niederschlag schon beim

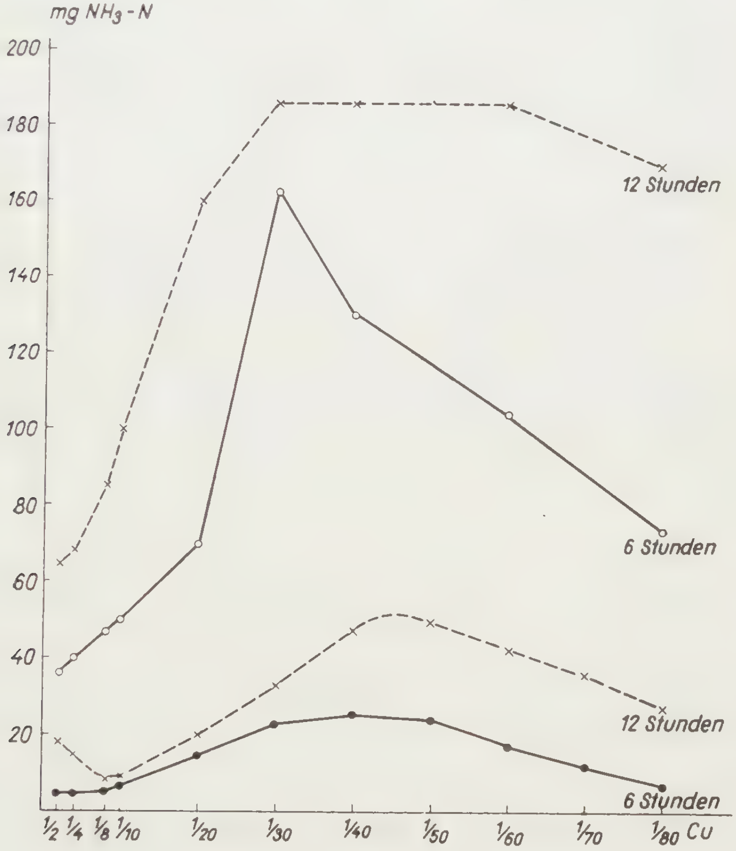
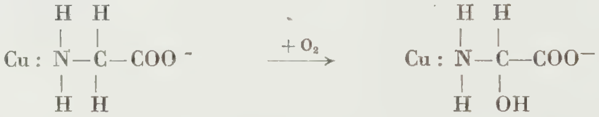


Abb. 5.

Zusammengießen aus, der sich während des Kochens zu CuO umbildete. Bei der folgenden Probe ($^1/_4$) konnte eine bedeutend kleinere Niederschlagsmenge beobachtet werden, die anfangs noch hellblaue Lösung entfärbte sich während des Kochens immer mehr. Im Falle der noch kleinere Kupfermengen enthaltenden Gemenge ($^1/_8$, $^1/_{10}$, $^1/_{20}$, $^1/_{30}$) entstand beim Zusammengießen kein Niederschlag mehr, später trat auch die CuO-Ausscheidung nur in minimalem Maße auf. Die Farbe der Komplexlösungen konnte bei 100° C anhaltend (10—12 St. lang) beobachtet werden.

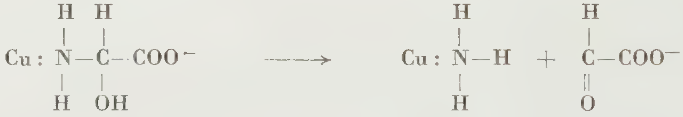
Es ist nicht ohne Wichtigkeit, diese Verhältnisse zur Erklärung des Mechanismus der Desamination vor Augen zu halten. Bei jenen Proben nämlich, bei welchen mehr oder weniger Kupfer(II)Oxyde entstehen, kann eine heterogene Katalyse angenommen werden. Bei den verhältnismäßig kleinere Metallmengen enthaltenden Proben dagegen, in welchen das Kupfer in Form von Glykokollkomplexen zugegen ist, kann die Reaktion eher als eine homogene Katalyse betrachtet werden.

Bezüglich der Frage, wie die Desamination durch das Kupferoxyd gefördert wird, ist es wahrscheinlich, daß die Aminogruppe des Glykokolls zuerst durch Chemosorption an das Kupfer gebunden wird, hienach tritt der entstandene Übergangskomplex mit dem Luftsauerstoff in Reaktion.



$$\mathrm{Cu:}\ \overset{\displaystyle \mathrm{H}}{\underset{\displaystyle \mathrm{H}}{\mathrm{N}}}-\overset{\displaystyle \mathrm{H}}{\underset{\displaystyle \mathrm{H}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{COO^-}\ \xrightarrow{+O_2}\ \mathrm{Cu:}\ \overset{\displaystyle \mathrm{H}}{\underset{\displaystyle \mathrm{H}}{\mathrm{N}}}-\overset{\displaystyle \mathrm{H}}{\underset{\displaystyle \mathrm{OH}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{COO^-}$$

Eine derartige Elektronenverschiebung tritt schon durch die Komplexbildung des Glykokolls ein. Die Kohle—Stickstoffbindung wird gelockert und infolge des Einbaues von Sauerstoff noch gesteigert, schließlich zersetzt sich das Molekül, wobei Ammoniak und Glyoxylsäure entstehen.



$$\mathrm{Cu:}\ \overset{\displaystyle \mathrm{H}}{\underset{\displaystyle \mathrm{H}}{\mathrm{N}}}-\overset{\displaystyle \mathrm{H}}{\underset{\displaystyle \mathrm{OH}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{COO^-}\ \longrightarrow\ \mathrm{Cu:}\ \overset{\displaystyle \mathrm{H}}{\underset{\displaystyle \mathrm{H}}{\mathrm{N}}}-\mathrm{H}\ +\ \overset{\displaystyle \mathrm{H}}{\underset{\displaystyle \mathrm{O}}{\mathrm{C}}}-\mathrm{COO^-}$$

Die Bildung der Glyoxylsäure als Zersetzungsprodukt wurde bei der Oxidation des Glykokolls in Anwesenheit von Kupfer im alkalischen Medium schon früher von Traube und Mitarbeitern [15] nachgewiesen.

Dem beschriebenen Reaktionsmechanismus zufolge — im Einklang mit unseren Erfahrungen — hängt die Reaktionsgeschwindigkeit — die Oberflächengröße des Kupferoxdys außer acht gelassen — von dem Maße ab, in welchem der Komplex mit Sauerstoff in Berührung kommt. Bei den größere Metallmengen enthaltenden Gemengen setzte sich das ausgeschiedene Kupferoxyd — und auch ein Teil des Substrates — am Kolbenboden ab, demzufolge war die Berührung mit Sauerstoff nur durch Diffusion möglich. Anderseits wurde es auch ermöglicht, daß die Teile des Niederschlages zufolge der in der flüssigen Phase bei höheren Temperaturen auftretenden Strömungen, vorübergehend mit der Gasphase in Berührung kommen. Es ist möglich, daß die in den ersten Stunden beobachtete kleine Ammoniakentwicklung auf solche Ursachen zurückgeführt werden kann. Nach einer Weile — wie ersichtlich — erhöhte sich die Geschwindigkeit der Desamination. Dies kann jedoch auch mit der katalytischen Wirkung der während der Reaktion entstehenden Kupfer(II)-Amminkomplex-Ionen erklärt werden.

Ausgehend von unseren früheren Überlegungen ist es auch verständlich, warum die Größe der Desamination — abhängig vom Metallgehalt — anfangs immer kleiner wird. Infolge der Verminderung der ausgeschiedenen Kupferoxydmenge wird nämlich der Abstand zwischen dem am Kolbenboden befindlichen Niederschlag und der Lösungsoberfläche immer größer. Demzufolge kommt der Übergangskomplex mit dem Luftsauerstoff in immer geringerem Maße in Berührung und deshalb wird auch die Abspaltungsgeschwindigkeit des Ammoniaks immer kleiner.

Bei den verhältnismäßig kleine Kupfermengen enthaltenden Gemengen bildete sich — im Laufe der Reaktion — augenscheinlich kein Kupferoxyd; der Glykokollüberschuß konnte das Metall — in Komplexform — in Lösung halten. Nach unserer Meinung ist der Reaktionsmechanismus der Desamination, unter den gegebenen Umständen, gleich mit dem oben beschriebenen, mit dem Unterschied, daß das Kupfer in letzterem Falle nicht als ein Bestandteil der heterogenen Phase, sondern als ein Zentralatom eines Komplexes zugegen ist. Aus der Literatur sind zahlreiche Hinweise bekannt [16], laut welchen die Metalle — in Komplexform — verschiedene Reaktionen in gesteigertem Maße katalysieren können.

Die erhöhte Ammoniakentwicklung bzw. das Verschwinden der sog. »Latenzperiode« kann bei den kleinere Metallmenge enthaltenden Proben — im Vergleich mit den früheren Untersuchungen — dadurch gedeutet werden, daß der Komplex an der Oberfläche der Lösung mit dem Luftsauerstoff in größerem Maße in Berührung kommen kann. Demzufolge können NH_3-Gruppen stufenweise an Stelle der komplexbildenden Liganden treten. Mit der Vermehrung der NH_3-Liganden wird aber — nach Berechnungen von Bjerrum [17] — die Wahrscheinlichkeit der Abspaltung des Ammoniaks vom Kupferamminkomplex immer größer und dadurch können immer neuere Aktivstellen für die Glykokoll—Kupferbindung entstehen.

Wird das Maß der Berührung mit der Gasphase bei den verschiedene Kupfermengen enthaltenden Gemengen mittels durchblasener Luft gesteigert, so hört die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit im Sinne der Maximum—Minimumkurve unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen selbstverständlich auf und gleichzeitig nimmt auch die Menge des freigewordenen Ammoniaks zu.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Desaminationsgeschwindigkeit der mit verschiedenen Kupfermengen hergestellten Glykokollkomplexe in 1n alkalischer Lösung bei einer Temperatur von 100° C untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß die Abspaltungsgeschwindigkeit des Ammoniaks im großen Maße einerseits von dem Verhältnis Glykokoll—Kupfer abhängt, andererseits von dem Ausmaß, nach welchem die Gemenge mit Luftsauerstoff in Berührung kommen können.

In bezug auf den Mechanismus der Desamination spielt — nach unserer Meinung — die Bildung der Übergangskomplexe sowohl bei den heterogenen, als auch bei den homogenen Systemen eine wichtige Rolle.

LITERATUR

1. J. Nyilasi, Z. Kováts: Acta Chim. Hung. **2**, 451 (1952), **4**, 11 (1954); Magyar Kém. Foly. **59**, 33 (1953); **59**, 300 (1953).
2. Z. Kováts: Magyar Kém. Foly. **61**, 206 (1955); Acta Chim. Hung. **7**, 411 (1955).
3. K. Windisch: Dissertation. Budapest, 1944.
4. K. Varga: Dissertation. Budapest, 1946.
5. Z. Csűrös, K. Zech, I. Géczy: Hung. Acta Chim. **1**, 1 (1946); Z. Csűrös, K. Zech, T. Pliegel: Hung. Acta Chim. **1**, 24 (1946).
6. T. Erdey-Grúz, J. Szabó: Magyar Kém. Lapja **4**, 101 (1949).
7. A. Buzágh: Magyar Kém. Lapja **2**, 269 (1947). B. Molnár: Dissertation. Budapest, 1936. Klimes—A. Szmik: Dissertation. Budapest, 1943.
8. Z. Csűrös, I. Géczy, A. Faragó: Hung. Acta Chim. **1**, 45 (1949); I. Géczy: Kandidatendissertation. Budapest, 1955.
9. F. Hoffmann: Z. anorg. Chem. **35**, 325 (1922).
10. H. Ley: Z. f. Elektrochemie **10**, 954 (1904).
11. Hazel Dobbie, W. O. Kermack, H. Lees: Biochem. J. **59**, 240 (1955).
12. H. Neurath, K. Bailey: The Proteins. (New York) 1953. I. Aufl. 116.
13. H. Borsook, K. V. Thimann: J. Biol. Chem. **98**, 671 (1932).
14. A. Küntzel, Th. Dröscher: Biochem. Z. **306**, 177 (1940).
15. W. Traube, A. Schönewald: Ber. **39**, 178 (1906); W. Traube: Ber. **44**, 3141 (1911); W. Traube, W. Lange: Ber. **58**, 2773 (1925).
16. F. Hein: Chemische Koordinationslehre (Leipzig) 1950. 480—549. A. E. Martell, M. Calvin: Chemistry of the Metal Chelate Compounds. (New York) 1953. 336—432. B. Kirson: Bull. Soc. Chim. France, Mem. **19**, 957 (1952).
17. J. Bjerrum: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. (Copenhagen) 1941.

THE COPPER COMPLEX OF GLYCOCOLL

J. NYILASI and É. VARGHA

(Institute of Inorganic and General Chemistry, L. Eötvös University, Budapest)

Received March 8, 1956

Summary

The rate of deamination of glycocoll complexes prepared by various quantities of copper was studied at 100° C, in a 1,0 *N* alkaline medium. It was found that the rate of liberation of ammonia is definitely correlated with the proportion glycocoll : copper and with the extent to which the mixtures are in contact with the oxygen of the air.

In connection with the mechanism of deamination, an appreciable role is attributed to the formation of intermediate complexes both in heterogeneous and in homogeneous systems.

О МЕДНОМ КОМПЛЕКСЕ ГЛИКОКОЛА

Я. НЬИЛАШИ и Э. ВАРГА

(Институт общей и неорганической химии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило 8 марта 1956 г.

Резюме

Изучалась скорость дезаминирования полученных с помощью добавления различного количества меди комплексов гликокола в нормальной щелочной среде при 100° Ц. Установлено, что скорость освобождения аммиака в значительной степени зависит от отношения гликокол/медь, а также от того, в какой степени смеси соприкасаются с кислородом воздуха.

В механизме дезаминирования — как в случае гетерогенных, так и в случае гомогенных систем — авторы придают существенную роль образованию переходных комплексов.

János Nyilasi
Éva Vargha
Budapest, VIII., Múzeum körút 6.

THERMAL STABILITY OF SULPHUR COMPOUNDS OF A GAS OIL DISTILLATE FROM NAGYLENGYEL

J. VARGA, V. HESP and É. KOCSIS

(Department of Chemical Engineering, Technical University, Budapest)

Received March 24, 1956

In the course of our experiments the thermal stability of the sulphur compounds present in a gas oil distillate from Nagylengyel, with a sulphur content of 0,49%, was investigated under nitrogen and hydrogen blankets at various temperatures and pressures. The decomposition of sulphur compounds was characterized not only by the change of total sulphur content or by the volume of hydrogen sulphide evolved, but the types of sulphur compounds were also determined in both the feed and the reaction products.

It has been well known, for a long time, that the sulphur compounds of petroleum distillates decompose during processing, and the study of the decomposition process and its products was of great importance to the petroleum refining industry. The main decomposition products are strongly corrosive hydrogen sulphide and mercaptans (thiols), but formation of some substances with high molecular weights, being harmless enough as regards corrosion, could also be demonstrated.

Experiments were carried out to investigate the thermal decomposition of some individual sulphur compounds as far back as in 1928. **Faragher, Morell** and **Comay** [1] studied the stability of ethyl-, n-propyl-, n-butyl- and iso-amyl-disulphides, of ethyl- and isoamyl-sulphides, as well as that of thiophene and its derivatives. It was stated that cyclic sulphur compounds do not decompose at 496° C and remain unchanged even at 870° C. **Elgin** [2] brought about the conversion of n- and iso-butylmercaptans into n-butane and hydrogen sulphide at 300° C, in the presence of nickel catalyst with 93 and 72% conversion.

Otto and **Rössing** [3] noticed that during distillation ethyl-, n-propyl-, and n-butyl-disulphides hardly decompose, while amyl-disulphide is converted to form sulphur and aliphatic sulphides.

Rudienko and **Gromova** [4] studied the stability of n- and iso-butylmercaptans, cyclohexyl-sulphide, thiophene, and 2 : 5-dimethylthiophene by determining the hydrogen sulphide evolved and the quantity of free sulphur. According to their results, sulphur compounds decompose at similar temperatures, both in pure state and in solution. Mercaptans and thiophenols suffer considerable decomposition above temperatures between 200° and 300° C; the same applies to sulphides between 250° and 400° C, and to thiophene and its derivatives between 450° and 500° C. Experimental results published by McCoy and Weiss [5] show that in the presence of alumina under a nitrogen blanket, only the aliphatic and alicyclic compounds, as well as aromatic thiols (mercaptans) decompose at 450° C, while thiophene and its derivatives remain unchanged. Malisoff and Marks [6] investigated the thermal decomposition of n-propyl-, n-butyl-, n-amyl-, and benzyl-mercaptans, together with that of n- and iso-butylsulphide at temperatures of 300°, 425° and 475° C.

The above publications only covered individual sulphur compounds. while Coleman and co-workers [7] studied petroleum distillates of various sulphur contents. They found that upon passing nitrogen through certain petroleum distillates, hydrogen sulphide and low molecular weight mercaptans were formed even at room temperature. Decomposition of sulphur compounds began between 200° and 300° F (93°—143° C) and became considerable between 400°—500° F (204°—260° C). It was noticed with a Goldschmidt crude, containing 1% free sulphur, that at 400° F (204° C) sulphur reacted quantitatively with hydrocarbons to form thiols (mercaptans). In the course of experiments with crude from Bradford they found that tri- and polysulphides completely decomposed into thiols and hydrogen sulphide even at 400° F (204° C). Szepesváry [8] studied the thermal stability of the sulphur compounds of crude from Nagylengyel using atmospheric pressure of nitrogen, and established the extent of decomposition on the basis of the hydrogen sulphide evolved.

It is a characteristic feature of all the above investigations reviewed, that the thermal stability of sulphur compounds was studied at atmospheric pressure under nitrogen blanket.

Owing to the ever increasing use of hydrogenation techniques, it was advisable to study the thermal stability of the gas oil distillate in question, not only under nitrogen pressure, but also under a hydrogen blanket.

Experimental

Equipment and raw material

Experiments were carried out in a revolving autoclave of 4,5 litres capacity. 300 ml of gas oil was introduced into the autoclave for each run. The autoclave was then washed out and pressurized with hydrogen to the required pressure. Heating to test temperature took 2 hrs., while the actual duration of the experiments was 1 hr.

The feed employed in the test was a gas oil distillate of a Nagylengyel crude, boiling between 170 and 356°C, the specifications of which are compiled as below:

Density at 20° C	0,806
Refractive index at 20° C	1,4528
Boiling temp. range (Engler dist., 5—95%)	170—356° C
Total sulphur content	0,49%
Free sulphur	—
Hydrogen sulphide sulphur	—

Mercaptan sulphur	0,001%
Disulphide sulphur	-
Aliphatic sulphide sulphur	0,12%
Aromatic sulphide sulphur	0,10%
Sulphur in residual sulphur compounds	0,269%

Distribution of sulphur compounds is given in Table I.

Analytical methods

Sulphur determinations were carried out according to a combination of methods taken from literature [9, 10 and 11].

Total sulphur was determined in a calorimeter bomb, whereupon the sample was first shaken with weakly acidic cadmium chloride, then with metallic mercury, to remove hydrogen sulphide and free sulphur. Afterwards, mercaptans were removed by shaking with isobutyric acid, aliphatic sulphides by mercurous nitrate, and finally, aromatic sulphides by mercuric nitrate. Total sulphur content was determined after each step, and thereby the distribution of sulphur calculated.

Table I

Distribution of sulphur compounds in hydrogenated gas oil distillates

(referred to the feed)

Operating conditions	S_T	$S_{R—HS}$	$S_{R-S-S-R}$	S_{AlS}	S_{ArS}	S_{Res}
1 atm. N_2, 350° C	0,49	0,002	—	0,18	0,08	0,228
400° C	0,49	0,010	—	0,10	0,17	0,210
450° C	0,30	0,03	—	0,03	0,16	0,07
1 atm. H_2, 350° C	0,48	0,001	—	0,07	0,15	0,259
400° C	0,46	0,001	—	0,10	0,26	0,129
450° C	0,30	0,000	—	0,05	0,12	0,12
50 atm. H_2, 350° C	0,44	0,001	—	0,07	0,15	0,219
400° C	0,42	0,010	—	0,11	0,14	0,16
450° C	0,30	0,002	—	0,08	0,11	0,11
50 atm. H_2, 450° C Al_2O_3	0,12	0,01	—	—	—	0,11
50 atm. H_2, 450° C bentonite*	0,25	0,01	—	0,02	0,06	0,16
50 atm. H_2, 450° C bentonite**	0,27	0,01	—	—	0,08	0,18

Abbreviatons used :	S_T	Total sulphur
	S_{R-SH}	Mercaptan sulphur
	$S_{R—S—S-R}$	Disulphide sulphur
	S_{AlS}	Aliphatic sulphide sulphur
	S_{ArS}	Aromatic sulphide sulphur
	S_{Res}	Residual sulphur

* Grey bentonite from Istenmezeje.

** Bentonite from Komlóska.

Mercaptans were also determined in the sample by potentiometric titration in alcohol in the presence of silver sulphide, using glass electrodes. Disulphides were reduced in acetic acid medium to mercaptans, and also determined by potentiometry.

Results

To investigate the decomposition of the sulphur compounds present in the gas oil distillate from Nagylengyel 9 tests were carried out without catalyst, one test in the presence of alumina, and two tests with two different kinds of bentonites.

The experiments in the absence of catalysts took place at 350°, 400° and 450° C, both at an initial pressure of nitrogen amounting to 1 atm., and at initial hydrogen pressures of 1 and 50 atm.

Only small amounts of gas evolved during the experiments at 350° and 400° C. Liquid yield related to the feed in each case was almost 100%.

Owing to decomposition into gaseous products, liquid yield in runs at 450° C amounted to 70%, at an initial N_2 pressure of 1 atm, and to 69% and 82%, respectively, in the case of 1 and 50 atm. H_2 pressure. Analytical results are compiled in Table I.

On the basis of these results, however, no general correlation can be established regarding the change in concentration of the various sulphur compounds, therefore, the effect of temperature and pressure must be investigated, for each case, separately.

Effect of temperature

At an initial N_2 pressure of 1 atm., upon temperature increase, the total sulphur content decreases only to a slight extent, at 350 and 400° C, the distribution of the sulphur compounds is, however, considerably changed. At 450° C, the residual sulphur content decreased to 26% of the original quantity, and the amount of aliphatic sulphides also decreased above 350° C. In contrast to that — an increase was observed in the concentration of mercaptans, and aromatic sulphides. According to these experiments, it is probable that the residual sulphur compounds were decomposed, in the first place, into aromatic sulphides and mercaptans.

At an initial H_2 pressure of 1 atm., the total sulphur content decreased only slightly, as in the above-mentioned case, at 350 and 400° C. Similarly, the concentration of residual sulphur compounds was lower in the product, and the quantity of aromatic sulphides increased, although to a smaller extent. As against the experiments carried out under nitrogen pressure, the concentration of aliphatic sulphides did not change, but remained approximately constant, whereas the quantity of mercaptans decreased, and no mercaptan compounds could be identified in the product obtained at 450° C.

At 50 atm. initial H_2 pressure, the amount of residual sulphur compounds was smaller even at 350° C, than at an initial H_2 pressure of 1 atm. The total sulphur content also decreased with increasing temperature. The amount of residual sulphur compounds in the product did not change considerably, but an increase in the amount of aliphatic sulphides was established as against the experiments carried out at atmospheric pressure, where the residual sulphur compounds are converted more into aromatic sulphides at the same temperature.

Effect of pressure

The effect of pressure can be seen from experiments carried out at 1 and 50 atm. H_2 pressure at temperatures of 350°, 400° and 450° C.

Increasing the pressure from 1 atm. to 50 atm. at 350° C, the amount of residual sulphur compounds decreased, and mainly aromatic sulphides were formed. The concentration of mercaptans and that of aliphatic sulphides, however, remained approximately identical.

When increasing the pressure at 400° C, the total sulphur content also decreased, and a decrease in aromatic sulphide concentration could also be observed within this pressure range.

At 450° C, the total sulphur content was also reduced, but the relative distribution of the various sulphur compounds hardly changed themselves.

Experiments were also carried out at 450° C and an initial H_2 pressure of 50 atm. in the presence of alumina and of bentonites from Istenmezeje and Komlóska, respectively. The results showed that at an initial H_2 pressure of 50 atm.. alumina considerably promoted the decomposition of sulphur compounds. The desulphurisation efficiency is about 75% in the presence of Al_2O_3, whereas with bentonites it amounts only to 45 and 49%, respectively. (In the absence of catalysts it is only 39%.) Beside mercaptans and aromatic sulphides, chiefly residual sulphur compounds could be identified in the product.

The authors fully appreciate the assistance of Miss P. CSANAK and Miss J. GALGÓCZY in the experimental work carried out.

SUMMARY

Thermal stability of the sulphur compounds of a gas oil distillate with 0,49 per cent sulphur content, boiling between 170° C and 356° C was investigated in the present work, in order to obtain basic data for subsequent catalytic experiments. The experiments were carried out in an autoclave, at initial pressures of 1 atm. N_2, 1 atm. H_2 and 50 atm. H_2, and at temperatures of 350°, 400° and 450° C, as well as tests in the presence of alumina and bentonites from Komlóska and Istenmezeje, respectively, at an initial H_2 pressure of 50 atm., at 450° C. Total sulphur, free sulphur, as well as sulphur in mercaptans, disulphides, aliphatic and aromatic sulphides, and residual sulphur compounds was determined, both in the feed and in the products.

On the basis of the results, it can be stated that:

1. Total sulphur content was only slightly reduced at temperatures of 350° and 400° C, while considerable decomposition took place at 450° C. The efficiency of desulphurisation at 50 atm. initial H_2 pressure and 450° C was 39%.

2. No general correlation between type of sulphur compound and its ease of decomposition could be obtained on changing either the pressure or the temperature. However, it was established that the amount of "residual sulphur" decreased by 50% in many cases, decomposing to give mainly aromatic sulphides and to a lesser extent, aliphatic sulphides and thiols.

3. In the presence of alumina sulphur compounds suffer much stronger decomposition. Only a part of the original residual sulphur compounds and mercaptans could be detected in the product. Both aliphatic and aromatic sulphides were completely converted during hydrogenation. Bentonites of various origins promoted the conversion of sulphur compounds only to a very small extent.

LITERATURE

1. W. F. Faragher, J. C. Morell, S. Comay: Ind. Eng. Chem. **20**, 527 (1928).
2. J. C. Elgin: Ind. Eng. Chem. **22**, 1290 (1930).
3. R. Otto, A. Rössing: Ber. **19**, 3134 (1886).
4. M. G. Rudienko, V. N. Gromova: Doklady Akad. Nauk SSSR. **81**, 207 (1951).
5. R. N. McCoy, F. T. Weiss: Anal. Chem. **26**, 1928 (1954).
6. W. M. Malisoff, E. M. Marks: Ind. Eng. Chem. **23**, 1114 (1931).
7. H. J Coleman, C. J. Thompson, H. T. Rall, H. M. Smith: Ind. Eng. Chem. **45**, 2706 (1953)
8. Szepesváry: Hung. Petroleum anat. Gas Res. Inst., Comm. No. 58, Veszprém, 1956 (in Hungarian).
9. W. F. Faragher, J. C. Morell, G. S. Monroe: Ind. Eng. Chem. **19**, 1281 (1927).
10. Shell Method Series 226/27., Co. 1947.
11. J. S. Ball: U. S. Bureau of Mines Rept. Invest. 3591 (1942).

WÄRMESTABILITÄT DER SCHWEFELVERBINDUNGEN EINES GASÖLDESTILLATES AUS NAGYLENGYEL

J. VARGA, V. HESP und É. KOCSIS

(Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 24. März 1956

Zusammenfassung

Es wurden Versuche durchgeführt, um die Wärmestabilität der Schwefelverbindungen von einem Mineralöldestillat aus Nagylengyel in einer Stickstoff- bzw. Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Wasserstoffdrucken zu studieren, und um Angaben für weitere, in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführte Experimente zu bekommen. Die Wärmestabilität der Schwefelverbindungen eines 0,49% S enthaltenden Gasöldestillates (Sdp. 170—356° C) wurde durch Autoklavversuche bei Anfangsdruck von 1 at. N_2, 1 at. H_2 bzw. 50 at. H_2, bei Temperaturen von 350, 400 bzw. 450° C, ferner in der Gegenwart von Aluminiumoxyd und Bentonite aus Komlóska und Istenmezeje, bei einem Anfangsdruck von 50 at. H_2 bei 450° C untersucht. Der Gehalt des Grundstoffes bzw. der Produkte an Gesamtschwefel, elementaren Schwefel, Mercaptan-Schwefel, Disulfid-Schwefel, in Form von aliphatischen bzw. aromatischen Sulfiden gebundenen Schwefel und »Restschwefel« wurde getrennt bestimmt.

Auf Grund der Versuchsdaten konnten Verfasser folgendes feststellen:

1. Unter den angewandten Versuchsverhältnissen zeigte der Gehalt an Gesamtschwefel zwischen 350 und 400° C nur eine unbedeutende Verminderung, bei 450° C fand jedoch ein starker Schwefelabbau statt. Der Wirkungsgrad der Entschwefelung betrug bei 450° C unter 50 at. H_2-Druck etwa 39%.

2. Die Konzentration der verschiedenen Schwefelverbindungen des Grundstoffes veränderte sich während des Versuches in bedeutendem Maße. Trotzdem, daß durch Variieren der Temperatur bzw. des Druckes kein Zusammenhang von allgemeiner Gültigkeit gefunden wurde, deuten die Ergebnisse darauf hin, daß die Menge des »Restschwefels« unter den angewandten Verhältnissen in mehreren Fällen auf den Halbwert zurückfiel. Diese Rest-Schwefelverbindungen wurden meistens zu aromatischen Sulfiden, in unbedeutenden Maße jedoch zu aliphatischen Sulfiden und Mercaptanen abgebaut.

Der Abbau von Schwefelverbindungen war in der Gegenwart von Aluminiumoxyd viel stärker, als bei katalysatorlosen Versuchen. Im Produkt waren nur Mercaptane und ein Teil der Restschwefelverbindungen des Grundstoffes nachweisbar, während die aliphatischen und aromatischen Sulfide im Laufe der Hydrierung vollkommen abgebaut wurden. Bentonite verschiedenen Ursprungs beförderten die Umwandlung der Schwefelverbindungen nur in einem sehr geringem Maße.

ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ СЕРОСОЕДИНЕНИЙ ДЕСТИЛЛАТА НАДЬЛЕНДЬЕЛСКОГО ГАЗОВОГО МАСЛА

Й. ВАРГА, В. ХЕСП и Э. КОЧИШ

(Кафедра химической технологии. Технического университета, г. Будапешт)

Поступило 24 марта 1956 г.

Резюме

Целью опытов являлось изучение термостабильности серосоединений надьлендьелского газового масла в атмосфере $И_2$ и H_2, и при разных давлениях водорода.

Авторамы была изучена в автоклавах термостабильность серосоединений газового масла с серосодержанием 0,49% (т. кипения 170—356° С) при начальном давлении 1 ат N_2 и 1 ат H_2, затем 50 ат H_2, при температурах 350, 400 и 500 С, далее при наличии окиси алюминии, бентонитов по происхождению Комлошка и Иштенмезё, при начальном давлении водорода 50 ат и при температуре 450°. В исходном веществе и в продуктах отдельно были определены количества общего серосодержания, элементарной серы, серы в виде меркаптана, серы в виде дисульфида, серы связанной в алифатических и ароматических альфидах и остаточной серы.

Эксперименты велись для того, чтобы результаты служили основой дальнейших исследований, проводимых при наличии катализаторов.

На основе результатов было установлено следующее:

1. Уменьшение общего серосодержания было незначительно в опытных условиях при 350 и 400 С, однако при 450 С, происходило более сильное разложение. Эффективность обессеривания была примерно 39% при начальном давлении водорода 50 ат, и при температуре 450° С.

2. Концентрация разных серосоединений исходного вещества значительно изменилась в ходе опытов. Не смотря на то, что вообще действующей закономерности не было установлено ни при изменении температуры, ни при изменении давления, все-таки из результатов выяснилось, что количество «остаточного сера» во многих случаях уменьшается примерно на половину, при вышеуказанных опытных условиях. «Остаточные серосодержания» разлагались главным образом на ароматические сульфиды, в меньшей мере на алифатические и на меркаптаны.

3. В присутствии окиси алюминия, разложение серосоединения происходит гораздо силнее, чем без катализатора. В продукте можно было обнаружить только часть остаточных серосоединений основного вещества, и меркаптаны. Во время гидрирования алифатические и ароматические сульфиды подвергались полному разложению. Бентониты разного происхождения очень мало помогали превращению серосоединений.

Vilmos Hesp 9, Haslemere Gardens, Oxford, England.
Éva Kocsis Budapest XI., Gellért tér 4.

CATALYTIC HYDROGENATION OF THE SULPHUR COMPOUNDS OF A SULPHUR-CONTAINING MINERAL OIL DISTILLATE

J. VARGA, I. SZEBÉNYI and É. KOCSIS

(Department of Chemical Engineering, Technical University, Budapest)

Received March 24, 1956

In the course of previous experiments concerning the desulphurisation of tar and mineral oil distillates by catalytic hydrogenation, the decrease of total sulphur content was studied [1, 2]. In connection with the desulphurisation of certain mineral oil distillates having high sulphur content, however, not only the variation of total sulphur content, but also the knowledge of the decomposition of individual sulphur compounds and their distribution in the product is of considerable importance, *e. g.* for the purpose of corrosion tests or subsequent solvent extraction. Experiments were therefore carried out to investigate the conversion of sulphur compounds of a gas oil distillate during catalytic hydrogenation.

Experiments carried out up till now were mainly of theoretical significance, as covered only the hydrogenation of individual sulphur compounds. Mercaptans, sulphides and disulphides were hydrogenated by MOLDAVSKY, KUMARI and PROKOPTSHUK [3] in the presence of molybdenum disulphide catalyst at 230° C and at an initial hydrogen pressure of 30 atm., with a reaction time of 2 hrs. According to these experiments, the sulphur compounds decomposed to the following extent: ethyl mercaptan to 83,0%, iso-amyl mercaptan to 59,4%, thiophenol to 93,6%, diethyl sulphide to 42,0%, di-isoamyl sulphide to 26,7%, dibenzyl sulphide to 95,4%, diethyl disulphide to 75,7%. The conversion of thiophene, tetraphenyl thiophene and thionaphthene into hydrogen sulphide and hydrocarbons was also studied. Thionaphthene was hydrogenated at a hydrogen pressure of 50—70 atm. and at temperatures of 425° to 435° C to form toluene, methane and hydrogen sulphide. Aliphatic and aromatic sulphides and disulphides were hydrogenated by MOZINGO and co-workers in the presence of Raney nickel catalysts [4]; thiophene and some of its derivatives were hydrogenated employing palladium catalysts [5]. Phenylmercaptan was decomposed by CAWLEY and HALL [6] at 150° C and at a pressure of 20 atm. with an efficiency of 89,5%, and thiophene at 250° C and 200 atm. pressure with a result of 91%. Several sulphur compounds at 260° C were hydrogenated by COPE and FARKAS [7], in the presence of the following catalysts: molybdenum trisulphide, cobalt molybdate, cobalt sulphide, ammonium thiomolybdate and -tungstate, nickel polysulphide and vanadium polysulphide (of closely similar activities), and ruthenium catalysts. Octylmercaptan was hydrogenated to octane with molybdenum disulphide, cobalt sulphide and cobalt molybdate catalysts, the achieved efficiencies being 75%, 61—70% and 69%, respectively. Heptylmercaptan and heptylsulphide were converted to heptane employing molybdenum trisulphide catalyst with a conversion of 58—75% and 69%, respectively.

HOOG and co-workers [8] studied the sulphur compound types present in a Middle East gas oil distillate from a technological viewpoint. During thermal cracking, an increase of the quantity of benzthiophene type sulphur compounds was experienced. The quantitative changes of free sulphur, hydrogen sulphide, mercaptans, sulphides, disulphides, and residual sulphur compounds in the course of naphtha reforming and thermal cracking of Isimba gas oil was investigated by LEVCHENKO and SORONIKOI [9, 10]. According to them, the mercaptans and disulphides only disappear upon refining at 600° C, and 49% of the "residual sulphur compounds" is not decomposed, even at that temperature.

Experimental

Specification of mineral oil distillate studied :

Density	0,806
Sulphur content	0,49%
Boiling range (Engler dist. 5—95%)	170—356° C

Distribution of total sulphar content :

Free sulphur	—
Hydrogen sulphide	—
Mercaptans	0,001%
Disulphides	—
Aliphatic sulphides	0,12%
Aromatic sulphides	0,10%
Residual sulphur compounds	0,269%

To determine the various types of sulphur compounds in the individual experiments, a suitable method was compiled from the tests published by FARAGHER [11], *Shell* [12], and BALL [13]. Free sulphur and hydrogen sulphide, which are usually not present, were first identified. If metallic mercury was blackened or the hydrogen sulphide reacted with cadmium chloride to form a precipitate, they were recovered from the sample by the same substances, and the free sulphide as well as the hydrogen sulphide content of the distillate was then calculated from the decrease of total sulphur content. Mercaptan content was titrated potentiometrically with alcoholic silver nitrate solution in the presence of silver sulphide, using a glass electrode. Disulphide sulphur was determined in a similar way, upon reduction into mercaptans by zinc in concentrated acetic acid medium. Upon removal of free sulphur, hydrogen sulphide, mercaptans, and disulphides, the quantity of aliphatic sulphides was determined. Shaking the sample with mercurous nitrate, the aliphatic sulphides reacted to form complex salts. Their quantity was calculated from the sulphur content decrease, observed after the extraction. The determination of aromatic sulphides, which form complex compounds with mercuric nitrate, was brougth about in a similar way. The difference between the total sulphur content of the feed and the total amount of sulphur contained in the above listed compounds represents the quantity of the "residual sulphur", *i. e.* that of sulphur present in a ring structure.

In hydrofining experiments, 300 ml of gas oil and 9 g of catalyst were introduced into a revolving autoclave of 4,5 litre capacity for each test. The autoclave was then pressurized with hydrogen. The reaction time was 60 minutes, while the system was brought to the necessary temperature in 120 minutes.

The catalysts employed were as follows : chromium oxide, iron oxide, cobalt molybdate, molybdenum disulphide, tungsten disulphide, as well as a combined catalyst containing 70% alumina, 27% tungsten disulphide and 3% nickel sulphide. Test temperature was 400° C, and the experiments were carried out at pressures of 10 and 40 atm. Total sulphur contents of the hydrogenated products are summarized in Table I, whereas distributions of sulphur compounds are shown in Table II.

From the experimental results it can be stated (Table I) that upon increasing the pressure, the sulphur content decreases in the presence of anyone of the employed catalysts. The greatest decrease (100% desulphurisation) was reached at a pressure of 40 atm., not only with pure tungsten disulphide, but also with a catalyst mixture containing tungsten disulphide, nickel sulphide and alumina. The result with cobalt molybdate, similarly at 40 atm., amounted

Table I

Catalytic hydrogenation of a gas oil distillate from Nagylengyel

Number of test	Temperature	Initial H_2 pressure, atm.	Catalyst	Diluent	Total S content % by weight
1					0,49
2	400	10	Fe_2O_3		0,32
3	400	40	Fe_2O_3		0,30
4	400	10	cobalt molybdate		0,31
5	400	40	cobalt molybdate		0,05
6	400	10	Cr_2O_3		0,40
7	400	40	Cr_2O_3		0,33
8	400	10	MoS_2		0,29
9	400	40	MoS_2		0,10
10	400	40	WS_2		0,00
11	400	40	WS_2-NiS-Al_2O_3		0,00
12	450	1	Fe_2O_3		0,40
13	450	10	Fe_2O_3		0,46
14	450	1	Fe_2O_3	50% tetralin	0,22
15	450	10	Fe_2O_3	50% tetralin	0,16
16	450	30	Fe_2O_3	50% tetralin	0,12
17	450	1	cobalt molybdate	50% tetralin	0,08
18	450	10	cobalt molybdate	50% tetralin	0,00
19	450	30	cobalt molybdate	50% tetralin	0,00
20	450	10	WS_2-NiS-Al_2O_3	50% tetralin	0,00

to 89% desulphurisation, the product containing 0,005% mercaptan, 0,04% aliphatic and 0,005% aromatic sulphides. The smallest desulphurisation activity was shown by chromium oxide, both at 10 and 40 atmospheres.

The residual sulphur compounds, the removal of which presents the greatest difficulties, could be decomposed by all the catalysts used. Total decomposition was, however, only reached with cobalt molybdate, molybdenum and tungsten disulphides, further with a combined catalyst consisting of WS_2-NiS-Al_2O_3, at a pressure of 40 atm. ; at 10 atm. even cobalt molybdate and molybdenum disulphide were rather inefficient. The conversion of residual sulphur compounds was least affected by iron oxide as catalyst ; chromium oxide was somewhat better, but also had a weak decomposition effect.

In contrast to other experiments, the amount of mercaptans significantly increased in the presence of this catalyst.

The highest mercaptan concentration was measured in the product hydrogenated at 40 atm., with molybdenum disulphide catalyst, where 30% of the total sulphur content falls to the mercaptans. In the presence of other catalysts, only a slight increase of the mercaptan sulphur was experienced. In this connection it was established that the increase in pressure involved a relative increase of the mercaptans, which seem to have been formed by the decomposition of sulphur compounds of different types (sulphides, residual compounds).

In general, the relative quantity of aliphatic sulphides increased in the experiments reviewed. Although aliphatic sulphides only made up approx. 25% of the sulphur compounds present in the original distillate, with chromium oxide catalyst 30% of the sulphur content of the product hydrogenated at 10 atm. and 42% at 40 atm. had been converted into aliphatic sulphides ; using molybdenum sulphide, the amount of aliphatic sulphides was 33% and 70% at 10 and 40 atm., respectively, whereas in the presence of cobalt molybdate, 30% of the product-sulphur at 10 atm., and even 80% at 40 atm. was bound in aliphatic sulphides. It was observed that the better the desulphurisation effect of the catalyst, the larger the relative content of aliphatic sulphide sulphur.

The amount of aromatic sulphides decreased to a lesser extent with chromium oxide catalyst of smaller activity, whilst in the presence of cobalt molybdate and molybdenum disulphide catalysts aromatic sulphides practically disappeared at a pressure of 40 atm.

Excepting the product obtained by hydrogenation at 10 atm. with cobalt molybdate catalyst, no disulphides were present, either in the feed stock, or in the hydrogenated products.

Experiments were also made employing an iron oxide catalyst at 450° C and at pressures of 1 and 10 atm. The desulphurisation efficiency was rather slight, and the hydrogenated mineral oil distillate mainly contained aromatic sulphides at 1 atm. and aliphatic sulphides at 10 atm. operating pressures.

Table II

Distribution of sulphur compounds in hydrogenated products

Number of test	S_T	$S_{R—SH}$	$S_{R—S—S—R}$	S_{AlS}	S_{ArS}	$S_{Resid.}$
1	0,49	0,001	—	0,12	0,10	0,269
2	0,32	0,002	—	0,09	0,03	0,198
3	0,30	0,01	—	0,09	0,04	0,16
4	0,31	0,003	0,009	0,09	0,06	0,148
5	0,05	0,005	—	0,04	0,005	—
6	0,40	0,04	—	0,13	0,09	0,14
7	0,33	0,02	—	0,14	0,05	0,12
8	0,29	0,01	—	0,10	0,10	0,08
9	0,10	0,03	—	0,07	—	—
10	0,00	—	—	—	—	—
11	0,00	—	—	—	—	—
12	0,40	0,01	—	—	0,26	0,13
13	0,46	0,02	—	0,32	0,07	0,05
14	0,22	0,005	—	0,04	—	0,175
15	0,16	—	—	—	0,02	0,14
16	0,12	0,005	—	0,01	—	0,105
17	0,08	—	—	0,02	0,04	0,02
18	0,00	—	—	—	—	—
19	0,00	—	—	—	—	—
20	0,00	—	—	—	—	—

Abbreviations used :

S_T	Total sulphur
$S_{R—SH}$	Mercaptan sulphur
$S_{R—S—S—R}$	Disulphide sulphur
S_{AlS}	Aliphatic sulphide sulphur
S_{ArS}	Aromatic sulphide sulphur
$S_{Resid.}$	Residual sulphur

Tests were also made in the presence of tetralin as a hydrogen transfer medium with iron oxide and cobalt molybdate catalysts, at a temperature of 450° C, favouring dehydrogenation, and at pressures of 1, 10 and 30 atm.

According to the results, tetralin considerably promoted the removal of sulphur compounds both in the case of the ineffective iron oxide catalyst and in the presence of the most powerful catalyst, *viz.* cobalt molybdate. Hydrogenating gas oil : tetralin mixture of a ratio of 1 : 1 with iron oxide catalyst, the total sulphur content of the original distillate (0,49%) decreased to 0,22% at 1 atm., to 0,16% at 10 atm., and finally to 0,12% at 30 atm. (Without tetralin, the sulphur content amounted to 0,32% at a pressure of 10 atm. and at 400° C.) In the presence of cobalt molybdate, the total sulphur content was 0,08% only at 1 atm., and desulphurisation was completed at 10 atm., whereas in the absence of tetralin at the same pressure and at 400° C the product obtained had a sulphur content of 0,31%. Practically, complete desulphurisation was also achieved with WS_2-NiS-Al_2O_3 catalyst at a pressure of 10 atm. The results show the promoting effect on the desulphurisation process of the activated hydrogen set free from tetralin.

Thanks are due to M. Nyilasi and R. Kerepes for much helpful co-operation in the experimental work.

SUMMARY

As earlier data in the literature refer only to decomposition of model sulphur compounds, experiments were carried out to investigate the decomposition by means of catalytic hydrogenation of types of sulphur compounds present in a mineral oil distillate.

Conversion of the sulphur compounds (mercaptans, aliphatic- and aromatic sulphides, residual sulphur compounds) contained in a mineral oil middle distillate of 0,49% sulphur content was studied at hydrogen pressures of 10 and 40 atm., and at a temperature of 400° C. The catalysts employed were: iron oxide, chromium oxide, molybdenum and tungsten disulphide, cobalt molybdate, and a mixture of nickel sulphide, tungsten disulphide and aluminium oxide. Under the operating conditions, tungsten disulphide and the NiS-WS_2-Al_2O_3 catalysts proved to be the most effective, followed by cobalt molybdate and molybdenum disulphide. Using the first two catalysts, 100% desulphurisation could be achieved at 400° C and at 40 atm. pressure, whereas in the presence of cobalt molybdate 0,005% mercaptan sulphur, 0,04% aliphatic sulphide sulphur and 0,005% aromatic sulphide sulphur were found in the product. No residual sulphur compound could be detected in the latter case.

In the experiments with iron oxide catalysts, both at 1 and at 10 atm. pressures at 450° C, the desulphurisation efficiency was found to be very low. The hydrogenated mineral oil distillate contained beside larger amounts of residual sulphur at a pressure of 1 atm. mainly aromatic sulphides, while at 10 atm. aliphatic sulphides were prevailing.

Dilution with tetralin promoted the removal of sulphur compounds in each test to a great extent. From a mixture of gas oil : tetralin of ratio 1 : 1 at 1 atm. in the presence of cobalt molybdate, a product with a sulphur content of 0,08% was obtained, while at 10 atm. with both cobalt molybdate and WS_2-NiS-Al_2O_3 catalysts 100% desulphurisation was realised. The product contained 0,31% sulphur at 10 atm. and at 400° C without tetralin.

LITERATURE

1. J. Varga: Matem. Természettud. Ért. **48**, 809 (1931).
2. I. Szebényi: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **7**, 241 (1956).
3. J. B. Rapoport *et. al.:* Искусственное жидкое топливо (Artificial liquid fuels). Vol. I. p. 51. Moscow—Leningrad 1949 (in Russian).
4. D. Mozingo, S. Wolf, S. Harris, K. Folkers: J. Am. Chem. Soc. **65**, 1013 (1943).
5. R. Mozingo, S. Harris, D. Wolf, Ch. Hoffrine, N. Easton, K. Folkers: J. Am. Chem. Soc. **67**, 2092 (1945).
6. C. Cawley, C. Hall: J. Soc. Chem. Ind. **62**, 116 (1943).
7. A. Cope, E. Farkas: J. Org. Chem. **19**, 385 (1954).
8. H. Hoog, G. H. Reman, W. C. Brezesinka Smithuysen: III. World Petr. Congr. Section IV. 289 (1951).
9. N. I. L. Gurievich: Технология нефти (Technology of Natural Oils) Vol. 1, p. 35, 1952 (in Russian).
10. T. A. Kiselliev: Практика переработки сернистой нефти (Practice of working up sulphur-containing natural oils) p. 92, (1949) (in Russian).
11. W. F. Faragher, J. C. Morell, G. S. Monroe: Ind. Eng. Chem. **19**, 1281 (1927).
12. *Shell:* Method Series 226/47. G. (1947).
13. J. S. Ball: U. S. Bur. Mines Rept. Investigations 3591 (1942).

ABBAU DER SCHWEFELVERBINDUNGEN IN SCHWEFELREICHEN MINERALÖLDESTILLATEN DURCH KATALYTISCHE HYDRIERUNG

J. VARGA, I. SZEBÉNYI und É. KOCSIS

(Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 24. März 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Da sich die Literaturangaben nur auf einige Modellverbindungen beziehen, fanden es Verfasser für zweckmäßig. den Abbau von Schwefelverbindungsgruppen der Mineralöldestillate durch katalytische Hydrierung zu studieren.

Es wurde das Verhalten verschiedener Schwefelverbindungen [Mercaptan-, aliphatische Sulfide-, aromatische Sulfide, sowie Restschwefel (Thiophenen)] von schwefelreichen Mineralölmitteldestillaten bei 400° C, unter einem H_2-Druck von 10 bzw. 40 atm., in Gegenwart von Eisenoxid, Chromoxyd, Molybdän- und Wolframdisulfid, Cobaltmolybdat bzw. Nikkelsulfid-Wolframdisulfid-Aluminiumoxyd als Katalysatoren untersucht. Es wurde gefunden, daß — abgesehen von den Katalysatoren Wolframdisulfid und Nikkelsulfid-Wolframdisulfid-Aluminiumoxyd — unter den angewandten Versuchverhältnissen das Cobaltmolybdat und Molybdändisulfid die wirkungsvollsten waren. Während mit Hilfe der erstgenannten beiden Katalysatoren bei 400° C unter 40 atm. Druck eine 100%ige Entschwefelung erreicht wurde, blieb bei Anwendung von Cobaltmolybdat 0.005% Mercaptanschwefel, 0,04% an aliphatischen Sulfide bzw. 0.005% an aromatische Sulfide gebundener Schwefel zurück. In letzterem Fall konnte man keine Restschwefelverbindungen nachweisen.

Die bei 450° C in Gegenwart von Eisenoxyd-Katalysator durchgeführten Versuchen bestätigten, daß die Entschwefelung sowohl bei 1, wie auch bei 10 atm. Druck unbeträchtlich war. Das hydrierte Mineralöldestillat enthielt bei 1 atm. Druck hauptsächlich aromatische, bei 10 atm. Druck überwiegend aliphatische Sulfide.

Die Zugabe von Tetralin als Verdünnungsmittel beförderte in jedem Fall die wirkungsvolle Beseitigung von Schwefelverbindungen. In Gegenwart von Cobaltmolybdat-Katalysator wurde aus einem 1 : 1 Gemisch von Gasöl-Tetralin schon bei einem Druck 1 atm. ein nur 0,08% Schwefel enthaltendes Produkt erhalten. Bei einem Druck von 10 atm. wurde dagegen sowohl mit Cobaltmolybdat- wie auch mit Wolframdisulfid-Nikkelsulfid-Aluminiumoxyd-Katalysator eine 100%ige Entschwefelung erreicht. In Abwesenheit von Tetralin betrug der Schwefelgehalt des Produkts unter 10 atm. Druck, bei 400° C, 0,31%.

РАЗЛОЖЕНИЕ СЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЯННОГО ДЕСТИЛЛАТА, СОДЕРЖАЩЕГО БОЛЬШОЕ КОЛИЧЕСТВО СЕРЫ, МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Й. ВАРГА, И. СЕБЕНЬИ и Э. КОЧИШ

(Кафедра химической технологии технического университета, г. Будапешт)

Поступило 24 марта 1956 г.

Резюме

Целью опытов являлось изучение возможности разложения групп серосоединения нефтяного дестиллата под действием каталитического гидрирования, так как данные литературы относятся только к нескольким модельным соединениям.

Изучалось превращение серосоединений (меркаптан, алифатические и ароматические сульфиды, остаточная сера [тиофены]) среднего нефтяного дестиллата, содержащего большое количество серосоединения, при давлениях водорода 10 и 40 ат, при 400° С, в присутствии катализаторов: окиси железа, окиси хрома, двусернистых молибдена и вольфрама, кобальтомолибдена, сернистого никеля — двусернистого вольфрама — окиси алюминии. Установлено, что, не считая катализаторов двусернистого вольфрама и сернистого никеля — двусернистого вольфрама — окиси алюминии, самыми эффективными являются при данных экспериментальных условиях катализаторы кобальтомолибдат и двусернистый молибден. В случае предыдущих двух катализаторов при 400° С и 40 ат

достигалось 100 процентное обессеривание, в то время, когда в случае кобальтомолибдената остается 0,005% серы в виде меркаптана, 0,04% в виде алифатических сульфидов, и 0,005% в виде ароматических сульфидов. Во втором случае присутствие остаточных сероседипений не было обнаружено.

На основе опытов, проведенных с помощью окиси железа при 450° C, можно было установить, что эффектвность обессеривания так при 1 ат, так и при 10 ат очень мала, и что гидрогенированный нефтяной дестиллат при 1 ат содержит главным образом ароматические сульфиды, а при 10 ат — алифатические.

Добавка тетралина в качестве разбавителя во всех случаях благоприятно влияет на удаление серосоединений. В присутствии катализатора кобальтомолибдената из смеси газойл-тетралин (в отношениях 1 : 1) можно получить продукт содержанием серы 0,08%, уже при давлении 1 ат, а при давлении 10 ат при наличии катализаторов либо кобальтомолибдената, либо двусернистого вольфрама — сернистого никеля окиси алюминии, удалось достигать полного обессеривания. Без тетралина серосодержание продукта — 0,32% при 400° C и при давлении 10 ат.

Imre Szebényi
Éva Kocsis
Budapest, X., Gellért tér 4.

BEITRÄGE ZUR LICHTABSORPTION DER CHELAT-KOMPLEXE, I.

THEORIE DER LICHTABSORPTION

Á. Kiss

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 19. Juli 1956*

1. Einleitung

In früheren Arbeiten [1] wurde eine durch Versuchsdaten bestätigte Theorie gegeben, mit welcher der Mechanismus der Lichtabsorption der elektrovalent bzw. kovalent gebundenen Komplexe erklärt werden kann. Diesmal wird gezeigt, wie diese Theorie auch auf die Lichtabsorption der Chelat-Komplexe anzuwenden ist. Da die Bindungsarten, die Struktur- und die Symmetrieverhältnisse nur bei den Komplexen der Übergangselemente mit Hilfe ihrer Absorptionskurven zu klären sind, wird die Theorie der Lichtabsorption der Chelat-Komplexe jener Elemente eingehender behandelt. Die Besprechung von Detailfragen ist die Aufgabe späterer Abhandlungen.

Um Wiederholungen zu vermeiden, betreffend der Erklärung der in der Lichtabsorption der Komplexe eine Rolle spielenden Anregungsvorgänge und deren Banden *a* bis *g*, verweise ich auf die früheren Arbeiten [1].

2. Über die Strukturfragen der Chelat-Komplexe

Jene Verbindungen, bei denen dasselbe Radikal an zwei oder an mehreren Koordinationsstellen an das Zentralion gebunden ist, werden Chelat-Komplexe genannt [2]. Dies beachtend, sind Bi- und Polydentatradikale, oder Liganden zu unterscheiden. Bei der Komplexbildung entsteht komplexes Kation oder Anion, bzw. neutrales Molekül. Die letzt erwähnten sind die innerkomplexen Verbindungen. Die aromatischen Liganden bilden oft polycyklische Chelat-Komplexe [3]. Die Tridentatradikale bilden oft Chelat-Komplexe mit anomaler Koordinationszahl.

Bei den nach anomaler Koordinationszahl aufgebauten Chelat-Komplexen sind interessante, bis jetzt noch nicht aufgeklärte Termaufspaltungen, bzw. eine starke Lösungsmittelabhängigkeit ihrer Absorptionskurven zu erwarten. Somit werden diese Fragen und die Lichtabsorption der Chelat-Komplexe mit Polydentatradikalen in späteren Beiträgen besprochen.

---

* Vorgetragen auf der Sitzung der VII. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 23. März 1955.

Wegen der Chelat-Bindung sind die meisten Chelat-Komplexe, besonders aber die innerkomplexen Salze sehr beständig. Aus dem Grunde wurde früher allgemein eine kovalente Bindung angenommen. Nach Resultaten neuerer Untersuchungen liegt bei vielen Chelat-Komplexen elektrovalente Bindung. bzw. eine Übergangstype der elektrovalenten und kovalenten Bindungen vor [2]. Dieser Frage auf spektroskopischem Wege näher zu kommen, ist eine Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

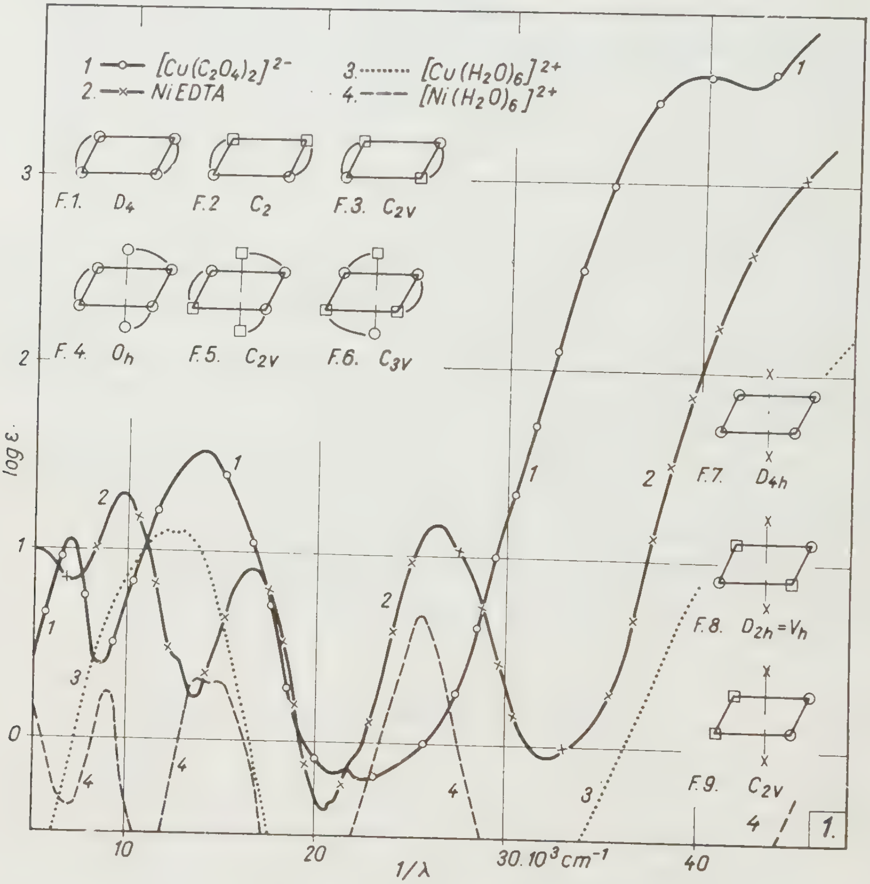


Abb. 1

K. 1 : Cu(II)-Oxalat in Wasser gelöst. K. 2 : Ni(II)-Äthylendiamintetraacetat in Wasser. K. 3 : Cu(II)-Ionhydrat in 6,0 M $HClO_4$. K. 4 : Ni(II)-Ionhydrat in 6,0 M $HClO_4$. F 1 bis 9 Symmetrieformeln der planar tetragonalen und oktaedrischen Komplexe

Besteht eine elektrovalente Bindung, so binden die zwei- und dreiwertigen Metallionen mit planarquadratischer (D_4), bzw. oktaedrischer (O_h)

Anordnung zwei, bzw. drei bidentate Liganden. Besonders bei den polycyklischen Komplexen ist die planar-tetragonale Anordnung der Liganden häufig. Chelat-Komplexe mit tetraedrischer (T_d) und hexaedrischer (O_h) Anordnung sind seltener. Die erwähnten höchsten Symmetrieverhältnisse sind bei ion-ion (z. B. Oxalaten), oder bei ion-dipol (z. B. Äthylendiamin-Komplexen) Wechselwirkungen zu erwarten.

Wenn die bidentat Liganden mit ion und dipol Wechselwirkungen (z. B. Aminoessigsäure-, oder 8-Oxychinolin-Komplexe) gebunden werden, so wird die Symmetrie anstatt O_h und D_4, C_{3v}, bzw. C_{2v} und C_{2v}, bzw. C_2. Durch den planar-tetragonalen Komplexe werden im gelösten Zustand zwei dipolarartige Lösungsmittelmoleküle, oder in der Lösung vorhandene Radikale in trans-Stellung gebunden. So werden die Symmetrien D_4 und C_{2v} bzw. C_2 in D_{4h} und D_{2h} bzw. C_{2v} Symmetrien umgewandelt.

Durch quadridentate Liganden (z. B. Salicylaldehydäthylendiimin) können ihre Komplexe mit tetraedrischer (C_{2v}), oder planar quadratischer (C_2) Anordnung gebildet werden (Abb. 1, F_1—F_9).

Bei kovalenter Bindung wird die Koordinationszahl und die räumliche Anordnung der Liganden auch durch die Anzahl der d-Elektronen des Zentralions beeinflußt (Tab. II.). Diese Frage kann aber erst im Besitze eines größeren Versuchsmaterials beantwortet werden. Bei vollständiger Ausbildung von Molekularbahnen erwartet man die Ausgleichung der bei den elektrovalenten Komplexen besprochenen Wechselwirkungsunterschiede. Somit kann die höchste Symmetrie der einzelnen Koordinatonsgruppen vorkommen.

Betreffend der weiteren Einzelheiten der Strukturfragen der Chelat-Komplexe muß auf die Fachliteratur hingewiesen werden [2, 3].

3. Die Gesetze der Termaufspaltungen

Gruppentheoretisch wurden die Termaufspaltungen in den Grenzfällen der elektrovalenten Bindung bei jeder wichtigen Symmetrie des Potentialfeldes

Tabelle I

Σd	Grundterm	O_h, T_d	D_{4h}, D_4, C_{4v}	D_{3d}, C_{3v}	C_{2h}, C_{2v}, C_2, C_i
d^1, d^9	2D	1	3	2	4
d^2, d^8	3F	2	4	4	6
d^3, d^7	4F	2	4	4	6
d^4, d^6	5D	1	3	2	4
d^5	6S	0	0	0	0
d^{10}	1S	0	0	0	0

Anzahl der Banden *b* bei verschiedener Symmetrie des Potentialfeldes.

der Komplexe (Tab. I) berechnet [1]. Wie ersichtlich, tritt bei jeder Symmetriegruppe, die nur eindimensionale, irreduzible Charakteren (C_2, C_{2v}, D_{2h}) enthält, die maximale Termaufspaltung: $2L + 1$ (L bedeutet Drehimpulsquantenzahl) auf. Dadurch wird der Untersuchung der Symmetrie der Komplexe eine Grenze gezogen. In solchen Fällen weist nur die Lage der Banden auf das Vorliegen der cis- bzw. trans-Isomerie hin. Dies steht im Einklang mit den Resultaten von Perturbationsrechnungen. Auch im Falle der maximalen Termaufspaltungen ist nämlich der Perturbationsoperator der einzelnen Symmetriegruppen allgemein verschieden, somit auch die berechnete Lage der Banden *b*.

Bei den einfachen elektrovalenten Komplexen wurden die Termaufspaltungsregeln durch eine große Anzahl von Versuchsdaten bestätigt [1], somit können diese Regeln auch bei den Chelat-Komplexen benützt werden.

Die Lage der Banden *b* kann erst mit Perturbationsrechnungen ermittelt werden. Diese geben an, welche Banden verschmolzen bzw. freistehend erscheinen und welche sich bei der Abnahme der Symmetrie des Potentialfeldes aufspalten werden. Außerdem bestätigen sie quantitativ die Richtigkeit der Termaufspaltungstheorie. Dabei zeigen sich aber — aus folgenden Gründen — Schwierigkeiten.

Bei den Chelat-Komplexen ist die Wechselwirkung zwischen Zentralion und Liganden allgemein stärker als bei den nicht-Chelat-Komplexen. Somit werden die Bindungsabstände und die Valenzwinkel bei der Ausbildung eines sechser, noch eher eines fünfer Heteroringes, von den Radien des Zentralions und der in der Chelat-Bindung sich beteiligenden Atome abhängend ganz spezifisch geändert. Beim Fehlen solcher Literaturdaten können die Modelle der Chelat-Komplexe mit den Ion- und Atomradien, starre Elektronenhüllen angenommen, gezeichnet werden [7]. Diese sind unbedingt mit Fehlern behaftet. Im Besitze von zuverlässigen Stoffkonstanten sollten eigentlich die mühsamen Berechnungen bei jedem Komplex durchgeführt werden. Somit wird erst ein reiches und zuverlässiges Versuchsmateriel gesammelt und nachher werden die Perturbationsrechnungen in den wichtigsten Fällen ausgeführt. Mit solchen Berechnungen beschäftigt sich M. BÁN in unserem Institut.

Als ein Zeichen der kovalenten Bindung wird allgemein der Diamagnetismus bzw. das anomale, von dem Gasion abweichende paramagnetische Verhalten der Komplexe angesehen [2]. Anlehnend an die Bahnhybridisations-Theorie von SIDGWICK [9] und PAULING [10] wurden die Termaufspaltungsdaten der kovalenten Komplexe bei verschiedener räumlicher Anordnung der Liganden in Tab. II angegeben. Die Verteilung der Bindungselektronen geben die Formeln M_1 bis M_4 der Abbildungen 2 und 3 an. Durch die eigenen d-Elektronen des Zentralions werden die niedrigeren leeren Niveaus der d-Bahn besetzt. Zum Vergleich wurden auch die Termaufspaltungsdaten der elektrovalenten Komplexe angegeben.

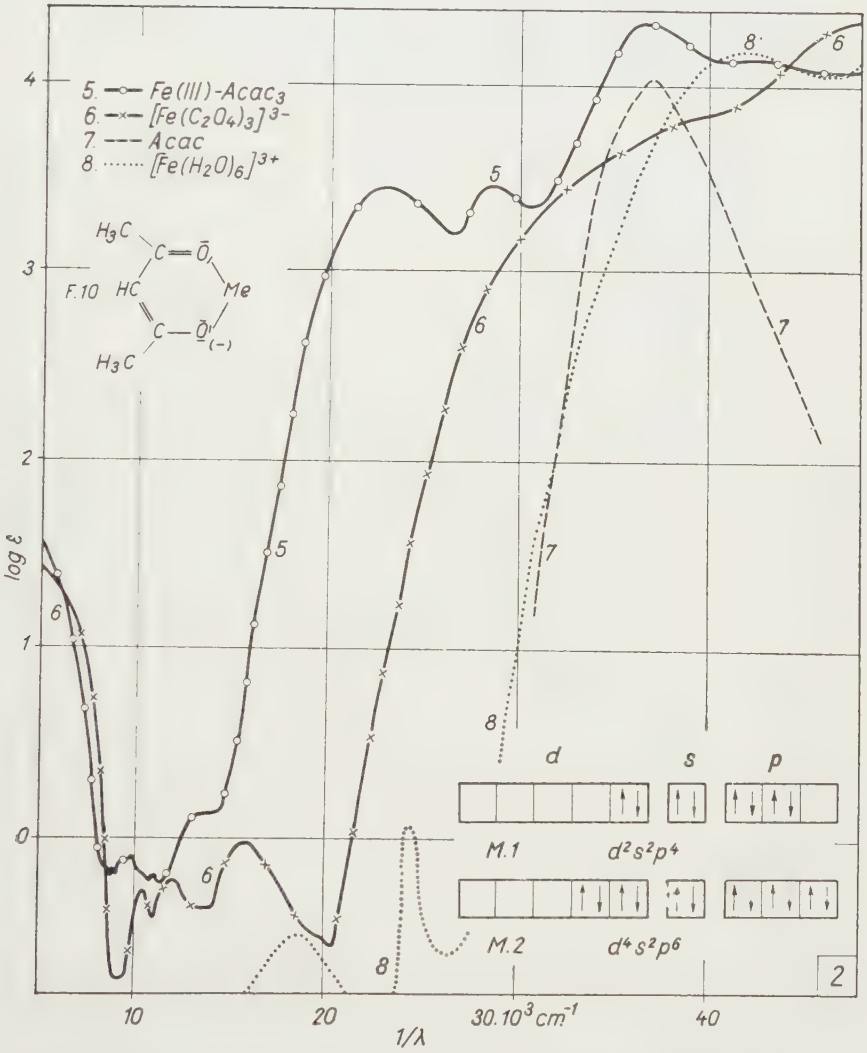


Abb. 2

K. 5: Fe(III)-Acetylaceton in Äthanol. K. 6: Fe(III)-Oxalat in Wasser. K. 7: Acetylaceton in Äthanol. K. 8: Fe(III)-Ionhydrat in 6,0 M. $HClO_4 \cdot M_1$ und M_2: Elektronenverteilung der Bindungselektronen bei kovalenten Komplexen. F 10: Strukturformel des Acetylaceton-Me-Chelat-Komplexes

Wie aus vier Fällen ersichtlich (Tab. II, No. I, **VI**, **X** und **XIII**), kann nach der Anzahl der Banden *b* die Bindungsart nicht entschieden werden. In der Mehrzahl der Fälle in denen die Anzahl der ungepaarten d-Elektronen bei elektrovalenter und kovalenter Bindung und so auch der Grundterm verschieden ist [1], kann die Bindungsart festgestellt werden.

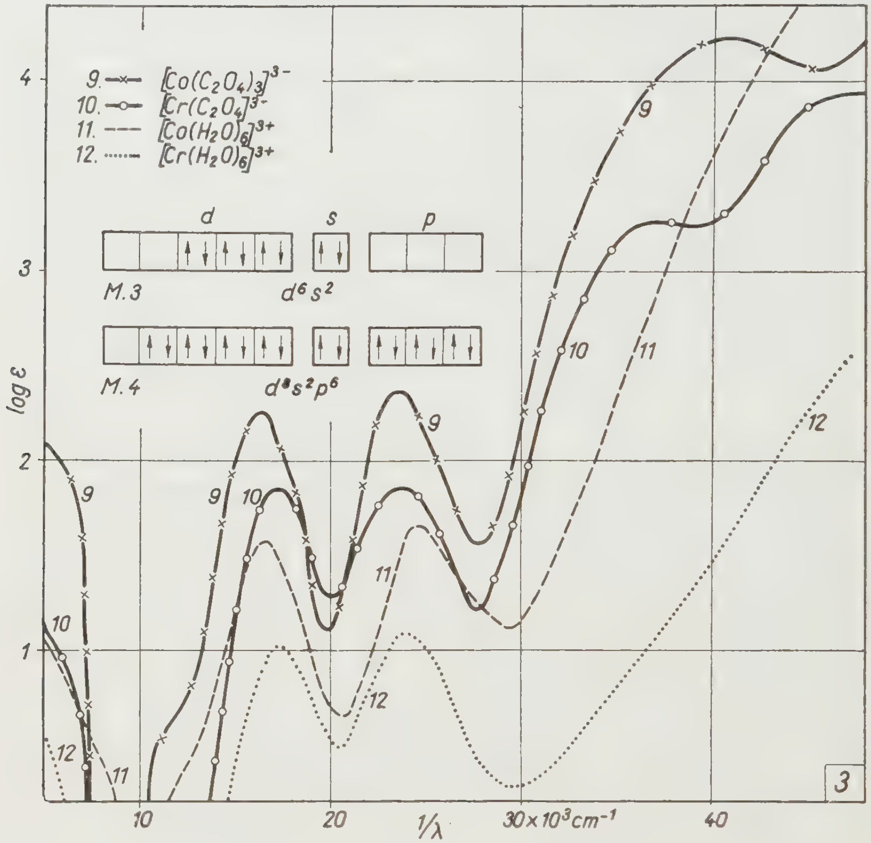


Abb. 3

K. 9: Co(III)-Oxalat in Wasser. K. 10: Cr(III)-Oxalat in Wasser. K. 11: Co(III)-Ionhydrat in 6,0 M $HClO_4$. K. 12: Cr(III)-Ionhydrat in 6,0 M $HClO_4$. M_3 und M_4: Elektronenverteilung der Bindungselektronen bei kovalenten Komplexen

Bei der Entscheidung der Bindungsart nach Absorptionsmessungen, besonders bei den Chelat-Komplexen ist aber aus folgenden Gründen eine gewisse Vorsicht angeraten:

1. Wie aus den Daten der Tabelle II zu ersehen ist, ist im Falle von kovalenter Bindung der Komplex, von dem Gasion abweichend, paramagnetisch. Aber auch elektrovalente Komplexe können anomalen Paramagnetismus aufweisen [11], wenn ein Aufspaltungsprodukt eines anderen Termes, als das

Tabelle II

	Kovalent				*Elektrovalent*			
	Planar tetragonal ($d^2s^2p^4$)				*Planar tetragonal*			
No.	Σd	Grundt.	D_4	Max. Band	Σd	Grundt.	D_4	Max. Band
I.	4 (4)	^5D	3	4	4 (4)	^5D	3	4
II.	5 (3)	^4F	4	6	5 (5)	^6S	0	0
III.	6 (2)	^3F	4	6	6 (4)	^5D	3	4
IV.	7 (1)	^2D	3	4	7 (3)	^4F	4	6
V.	8 (0)	^1S	0	0	8 (2)	^3F	4	6

	Oktaedrisch ($d^4s^2p^6$)						*Oktaedrisch*					
No.	Σd	Grundt.	O_h	D_{4h}	C_{3v}	Max. Band	Σd	Grundt.	O_h	D_{4h}	C_{3v}	Max. Band
VI.	3 (3)	^4F	2	4	4	6	3 (3)	^4F	2	4	4	6
VII.	4 (2)	^3F	2	4	4	6	4 (4)	^5D	1	3	2	4
VIII.	5 (1)	^2D	1	3	2	4	5 (5)	^6S	0	0	0	0
IX.	6 (0)	^1S	0	0	0	0	6 (4)	^5D	1	3	2	4

	Tetraedrisch (d^6s^2)					*Tetraedrisch*				
No.	Σd	Grundt.	T_d	C_{3v}	Max. Band	Σd	Grundt.	T_d	C_{3v}	Max. Band
X.	2 (2)	^3F	2	4	6	2 (2)	^3F	2	4	6
XI.	3 (1)	^2D	1	2	4	3 (3)	^4F	2	4	6
XII.	4 (0)	^1S	0	0	0	4 (4)	^5D	1	2	4

	Hexaedrisch ($d^8s^4p^6$)					*Hexaedrisch*				
No.	Σd	Grundt.	O_h	C_{3v}	Max. Band	Σd	Grundt.	O_h	C_{3v}	Max. Band
XIII.	1 (1)	^2D	1	2	4	1 (1)	^2D	1	2	4
XIV.	2 (0)	^1S	0	0	0	2 (2)	^3F	2	4	6

Σd : Anzahl der d-Elektronen des Metallions. Die ungepaarten d-Elektronen sind in Klammern (→) gesetzt.

des freien Gasions am tiefsten liegt. Wie sich die Termaufspaltung in solchen Fällen gestaltet, kann ohne Versuchsdaten nicht gesagt werden.

2. Wenn das diamagnetische Verhalten der Komplexe durch kovalente Bindung verursacht wird, sind im Sinne der Theorie von PAULING [10] und SIDGWICK [9] keine ungepaarten d-Elektronen vorhanden (Tab. II, No. **V**, **IX**, **XII** und **XIV**). Da der Grundterm ^1S bei keiner Symmetrie des Potentialfeldes aufgespalten wird, bleibt die Termaufspaltung aus und fallen die Banden *b* weg.

3. Aber auch elektrovalente Komplexe können sich diamagnetisch verhalten, wenn ein Aufspaltungsprodukt eines höher liegenden Singlett-Termes mit anderer Drehimpulsquantanzahl als S am tiefsten liegt [6, 11]. In diesem Falle erwarten wir das Auftreten der Banden *b*. Die Termaufspaltung fällt aber anders aus als beim Grundterm des Gasions. Somit kann nach der Anzahl der Banden *b* die Bindungsart entschieden werden.

4. Außerdem können gewisse kristallinisch diamagnetische Chelat-Komplexe in gelöstem Zustand paramagnetisch werden [2, 12]. Ist der magnetische Moment des Komplexes dem des Gasions gleich, so sollte die Termaufspaltung regelrecht auftreten. Wenn der magnetische Moment des Komplexes von dem des Gasions abweicht, kann die Termaufspaltung ohne Versuchsdaten nicht vorausgesagt werden.

Im Sinne des Gesagten erfordert die fehlerlose Entscheidung der Bindungsart ein größeres, zuverlässiges spektroskopisches Versuchsmaterial, außerdem sollten die Resultate anderer Untersuchungsmethoden zu Rate gezogen werden.

4. Die Termaufspaltungen elektrovalenter Komplexe

In Tab. III sind einige Termaufspaltungsdaten der auf elektrovalente Art gebundenen Chelat-Komplexe zusammengestellt. Wegen der unvollständigen Ausmessung der Kurven können unsere älteren Versuchsdaten nicht verwertet werden [15]. Zum Vergleich sind auch einige Daten der einfachen elektrovalenten Komplexe angegeben.

Wie ersichtlich, ist die Termaufspaltung der Chelat- und nicht-Chelat-Komplexe, bei gleicher Symmetrie des Potentialfeldes übereinstimmend und der theoretischen entsprechend (Tab. I). Somit wird durch die Chelat-Bindung die Art der Termaufspaltung nicht beeinflußt. Es kann daher die Theorie der Lichtabsorption von elektrovalenten und kovalenten Komplexen [1] ohne Zusatzannahmen angewendet werden.

So bei den einfachen elektrovalenten [1], als auch bei den Chelat-Komplexen desselben Metallions, es variiert aber die Lage und der relative Abstand der Banden *b* mit der chemischen Zusammensetzung der Komplexe. Bestimmend wirken auch die Wechselwirkungsarten, ion-ion, bzw. ion-dipol, mit.

Somit ist die Termaufspaltung, der Perturbationsrechnungen entsprechend, ganz spezifisch [5, 6].

Tabelle III

No.	Symm.	*b*		*d*	*e*	*f*
		ber.				
		Ein ungepaartes d-Elektron (d^1 und d^9), Grundterm ^2D				
1.	O_h	1	790	200		
2.	D_{2h}	4	1570, 695, 380	340	292	240
3.	D_{2h}	4	1420, 630	200		
4.	D_{4h}	3	1600, 740	296	273, 225	
5.	D_{4h}	3	1650, 970, 740	358	290, 237	
6.	D_{2h}	4	2000, 580	360	300, 270	
7.	D_{4h}	3	1500, 610	310, 235		
		Zwei ungepaarte d-Elektronen (d^2 und d^8), Grundterm ^3F				
8.	D_{4h}	4	1150, 730, 655, 396	200		
9.	C_{3v}	4	1500, 890, 550, 345			
10.	C_{2v}	6	2000, 1030, 600, 380			
11.	C_{3v}	4	1750, 950, 580, 385	310	271, 229	
12.	D_{2h}	6	1550, 990, 595, 362			
13.	D_{2h}	6	1850, 1100, 640, 410		292	
14.	D_{4h}	4	1500, 1010, 595, 360			
15.	D_{4h}	4	1450, 1120, 780, 425	210		
		Drei ungepaarte d-Elektronen (d^3 und d^7), Grundterm ^4F				
16.	O_h	2	1015, 510			
17.	C_{3v}	4	1650, 1220, 540	295		
18.	C_{3v}	4	1600, 1010, 485	294	268, 228	
19.	D_{2h}	4	1720, 1150, 490, 380		290	

1. Cu(II)-Ionhydrat, 2. Cu(II)-Acetylaceton, 3. Cu(II)-Glycin, 4. Cu(II)-Phenanthrolin, 5. Cu(II)-Dipyridyl, 6. Cu(II)-Salicylaldehydimin, 7. Cu(II)-Hexammin, 8. Ni(II)-Ionhydrat, 9. Ni(II)-Dihydrat-Äthylendiamin, 10. Ni(II)-Äthylendiamintetraacetat, 11. Ni(II)-Phenanthrolin, 12. Ni(II)-Glycin, 13. Ni(II)-Acetylaceton, 14. Ni(II)-Hexammin, 15. $Ni(II)Cl_6$, 16. Co(II)-Ionhydrat, 17. Co(II)-Oxalat, 18. Co(II)-Phenanthrolin, 19. Co(II)-Acetylaceton.

Es gibt aber hier, wie bei den einfachen elektrovalenten Komplexen Ausnahmen:

Beim Ni(II)-Äthylendiamintetraacetat (Abb. 1, K. 2) erwarten wir wegen der niedrigeren Symmetrie des Potentialfeldes (C_{2v}) sechs Banden *b*. Wegen der Bandenverschmelzungen fanden wir dagegen nur vier Banden *b* (Tab. III, 10). Solches Verhalten ist bei den Komplexen mit niedrigerer Symmetrie oft zu erwarten.

Liegt die Bindungsart ion-ion (z. B. Oxalate) oder ion-dipol (z. B. Äthylendiamin-Komplexe) bei den nach der Koordinationszahl 6 aufgebauten vor, so ist die niedrigere Termaufspaltung als die der O_h-Symmetrie entsprechende (Tab. III, 9, 17) dahin erklärbar, daß ein Bindungsabstand des bidentaten Liganden größer ist (C_{3v} Symmetrie, Abb. 1, F_6). Bei den Komplexen solcher bidentaten Liganden, welche gemischt mit Ion- und Dipol-Wechselwirkung festgehalten werden (z. B. Aminoessigsäure- und 8-Oxychinolin-Komplexe), erwartet man dagegen eine von der Struktur der Komplexe abhängende niedrigere Symmetrie des Potentialfeldes. (C_{3v}, bzw. C_{2v}, Abb. 1, F_6 bzw. F_5). Diese Folgerung wird durch die Versuchsdaten bestätigt.

Wegen der großen Stabilität der Acetylaceton-Komplexe wurde früher kovalente Bindung angenommen. Nach neueren Untersuchungen besitzen jene fast normalen Paramagnetismus [16], somit kann die Bindungsart nur elektrovalent, oder eine Übergangstype derselben sein. Dies wird auch durch die Termaufspaltungsdaten bestätigt (Tab. III, 2, 13, 19). Diese Frage soll in einem späteren Beitrag ausführlicher besprochen werden. Dasselbe betrifft auch einige Komplexe des o-Phenanthrolins und des Dipyridyls (Tab. III, 4, 5, 11, 18; Abb. 5, K. 17, 18).

Bei d^5-Elektronen wird nicht der Grundterm ^6S, sondern nur die höher liegenden Terme aufgespalten, somit fallen die Banden *b* aus und es erscheinen nur die viel niedrigeren Banden *c*. Diese Folgerung wird durch Kurven der Oxalat-, Acetylaceton- und Glycin-Komplexe des Fe(III)-Ions, weiterhin durch die Dipyridyl- und o-Phenanthrolin-Komplexe des Mn(II)-Ions bestätigt (Abb 2, K. 5, 6.).

Der Kürze wegen soll von der eingehenderen Besprechung der Kurven der einzelnen Komplexe abgesehen, die Detailfragen in späteren Beiträgen an Hand eines reicheren Versuchsmaterials besprochen und alle theoretischen Folgerungen der vorliegenden Arbeit einer eingehenderen Kritik unterzogen werden.

Wegen der allgemein stärkeren Wechselswirkungen ist der Grad der Termaufspaltungen bei den Chelat-Komplexen allgemein größer, als bei den einfachen elektrovalenten Komplexen. Dementsprechend verschieben sich die Banden *b* oft nach den kürzeren Wellen und ihr relativer Abstand wird größer. Diese interessante Erscheinung kann erst im Besitze eines größeren Versuchsmaterials, bzw. bei Vorliegen der Resultate genauer Perturbationsrechnungen erfolgreich erklärt werden.

5. Die Lichtabsorption kovalenter Komplexe

Nach den Daten der Tab. II können bei jeder Elektronenanzahl, d^9 ausgenommen, Komplexe kovalenter Art gebildet werden. Diese Folgerung bestätigt die elektrovalente Bindung der Cu(II)-Chelat-Komplexe (Tab. III, 2—5; Abb. 1, K. 1).

Im Sinne des im Kap. 3. Gesagten ist die Lichtabsorption der kovalenten Chelat-Komplexe eine verwickelte Erscheinung. Der Übersichtlichkeit wegen werden die Versuchsdaten nach der räumlichen Anordnung der Komplexe besprochen.

Die Lichtabsorption der hexaedrischen und tetraedrischen Komplexe betreffend stehen uns einstweilen keine Versuchsdaten zur Verfügung.

Mit oktaedrischer Anordnung können nur die d^3, d^4, d^5 und d^6-Elektronen besitzenden Metallionen paramagnetische (Tab. II, No. **VI**, **VII** u. **VIII**), bzw. diamagnetische (**IX**) kovalente Komplexe bilden.

Nach JOHNSON [17] können die optischen Isomere der Komplexe von dreiwertigen Ionen der Übergangselemente nur bei kovalenter Bindung der Liganden voneinander isoliert werden. Deshalb nimmt er bei den Cr(III)- und Co(III)-Komplexen kovalente, bei den Komplexen der übrigen Metallen der ersten Übergangsperiode elektrovalente Bindung an. Diese Folgerungen sollten aber mit Vorsicht benützt werden.

Bei den einfachen, nur eine Art von Liganden enthaltenden Cr(III)-Komplexen geht die Termaufspaltung der O_h-Symmetrie und dem Grundterm ^4F vor sich. Dasselbe betrifft die Lichtabsorption der gleicher Art aufgebauten Chelat-Komplexe (Tab. IV). Bei den Acetylaceton- und Äthylendiamin-Komplexen erscheint bei 1900 und bei 1850 mμ eine Bande. Bei den übrigen bis jetzt untersuchten Komplexen tritt in der Gegend von 2000 mμ ein aufsteigender Ast auf. Da diese Banden wegen ihrer Höhe als Banden *b* anzusehen sind, so müßte die Symmetrie der Chelat-Komplexe (Kap. 3) eine niedrigere (C_{3v}) sein (Tab. IV, 3, 4, 6, 7, 8; Abb. 3, K. 10). Bei den Cr(III)-Komplexen kann aber nach der Anzahl der Banden *b* die Bindungsart nicht entschieden werden (Tab. II, No. VI).

Bei allen diamagnetischen Co(III)-Komplexen [13] und so auch bei ihren Chelat-Verbindungen (Abb. 3, K. 9) geht die Termaufspaltung scheinbar nach dem Grundterm ^5D des Gasions vor sich. Das paramagnetische Verhalten der Komplexe konnte aber J. BALOGH mit mittelstarkem magnetischen Feld im gelösten Zustand nicht nachweisen. Im Falle von kovalenter Bindung können im Komplex keine ungepaarten d-Elektrone vorliegen (Tab. II, No. IX). So sollte angenommen werden, daß das diamagnetische Verhalten der Komplexe nicht durch kovalente Bindung verursacht wird [9, 10], sondern bei elektrovalenter Bindung ein Aufspaltungsprodukt eines höher liegenden Singlett-Termes (J^1) am tiefsten liegen wird [6, 11]. Da die Termaufspaltung dieses unbekannten Termes eine andere sein wird, so sollte die eingehendere Besprechung dieser Frage solange verschoben werden, bis die versprochene Perturbationsrechnung von HARTMANN in Druck erscheint.

Tabelle IV

No.	d	Symm.	Term	*b*	ber.	*b*	*d*	*e*	*f*
1.	3 (3)	O_h	^4F	2		586, 414			
2.	3 (3)	O_h	^4F	2		668, 484	222		
3.	3 (3)	O_h	^4F	2		580, 420	260		
4.	3 (3)	C_{3v}	^4F	4		532, 390			
5.	3 (3)	C_{2v}	^4F	6		560, 390	210		
6.	3 (3)	C_{3v}	^4F	4	1850	464, 350	200		
7.	3 (3)	O_h	^4F	2		535, 420	330	286, 235	
8.	3 (3)	O_h	^4F	2		610, 430	535	276, 226	
9.	6 (4)	D_4h	^5D	3		605, 405			
10.	6 (4)	C_{3v}	^5D	3	2000	602, 422	243		205
11.	6 (4)	C_{3v}	^5D	3	2000	476, 338	212		
12.	6 (4)	D_4h	^5D	3	1750	600, 410	325	257	
13.	6 (0)	O_h	^1S				525, 350	300, 244	
14.	6 (0)	O_h	^1S				520	264 227	
15.	8 (0)	C_2	^1S					420, 355, 250	
16.	8 (0)	C_2	^1S					405, 318, 258	

Die Elektronen des Zentralions sind in Klammern ( ) gesetzt.

1. Cr(III)-Ionhydrat, 2. Cr(III)Cl_6 3. Cr(III)-Oxalat, 4. Cr(III)-Glycin, 5. Cr(III)-Äthylendiamintetraacetat, 6. Cr(III)-Äthylendiamin, 7. Cr(III)-Dipyridyl, 8. Cr(III)-Phenanthrolin, 9. Co(III)-Ionhydrat, 10. Co(III)-Oxalat, 11. Co(III)-Äthylendiamin, 12. Co(III)-Acetylaceton, 13. Fe(III)-Dipyridyl, 14. Fe(II)-Phenanthrolin, 15. Ni(II)-Salicylaldehydäthylendiimin, 16. Pd(II)-Sylicylaldehydäthylendiimin.

Auch mit kovalenter Bindung entstehen bei d^6-Elektronen die diamagnetischen [19] Fe(II)-Dipyridyl- und o-Phenanthrolin-Komplexe. Dementsprechend kommen in den Kurven dieser Komplexe [20] keine Banden *b*, sondern nur die hohen Banden *d* und *e* vor (Tab. IV, 13, 14 ; Abb. 4, K. 13, 14).

Eine große Bedeutung besitzt wegen ihrer sehr verschiedenen chemischen Zusammensetzung die Lichtabsorption der planar tetragonalen Chelat-Komplexe der Ni(II)-, Pd(II)- und Pt(II)-Ionen. Wenn diese nach der Theorie von SIDGWICK [9] und PAULING [10] den d^8-Elektronen (Tab. II, No. V) entsprechend kovalent gebildet werden, so fallen die Banden *b* aus.

Nach Perturbationsrechnungen von HARTMANN und FISCHER-WASELS [6], kann bei den Ni(II)-Komplexen mit D_4-Symmetrie deren Diamagnetismus auch bei elektrovalenter Bindung so erklärt werden, daß ein Aufspaltungsprodukt des ^1G-Termes unter den Aufspaltungsprodukten des ^3F-Termes des Gasions liegen wird.

In dipolartigen Lösungsmitteln werden einige, im kristallinen Zustand diamagnetische Ni(II)-Chelat-Komplexe paramagnetisch [12]. Meiner Meinung nach wird dies Verhalten durch die Dipolfelder der in trans-Stellung gebundenen zwei Lösungsmittelmoleküle verursacht. Dafür spricht der Befund, daß beim Binden von zwei Pyridinmolekülen in trans-Stellung gewisse Ni(II)-, Pd(II)- und Pt(II)-Chelat-Komplexe schon im kristallinen Zustand paramagnetisch werden [12]. Dafür sprechen auch unsere älteren Versuschsdaten [18], nach welchen die Kurven gewisser Ni(II)-Chelat-Komplexe der aromatischen Schiff-Basen durch Lösungsmittel am stärksten in dem Erscheinungsgebiet der Banden *b* geändert werden [20].

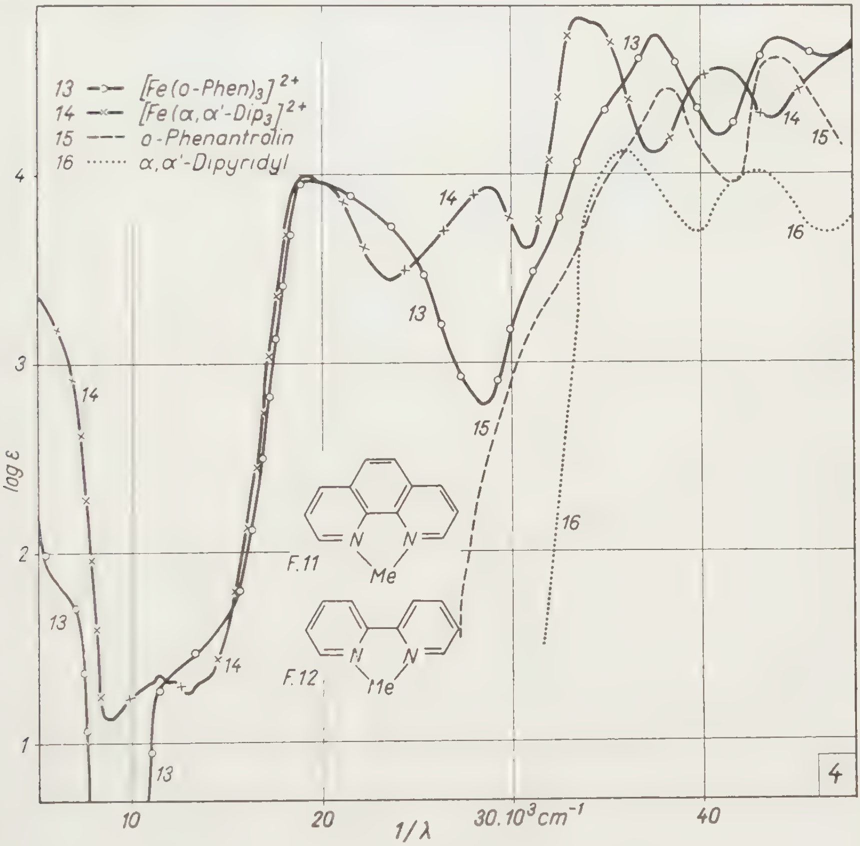


Abb. 4

K. 13: Fe(II)-o-Phenanthrolin-Komplex in Äthanol. K. 14: Fe(II)-Dipyridyl in Äthanol. K. 15: o-Phenanthrolin in Äthanol. K. 16: Dipyridyl in Äthanol. F. 11: Strukturformel des o-Phenanthrolin-Me-Chelat-Komplexes. F. 12: Strukturformel des Dipyridyl-Me-Chelat-Komplexes

Bei den in der Lösung paramagnetisch gewordenen Ni(II)-Chelat-Komplexen erwarten wir (Tab. II, No. V) dem ^3F-Grundterm und der D_{4h}-Symmetrie entsprechend, vier Banden *b*, was durch die Kurven [20] von Ni(II)-o-Phenanthrolin und Dipyridyl bestätigt wird (Tab. III, 11 ; Abb. 5, K. 17, 18). Somit

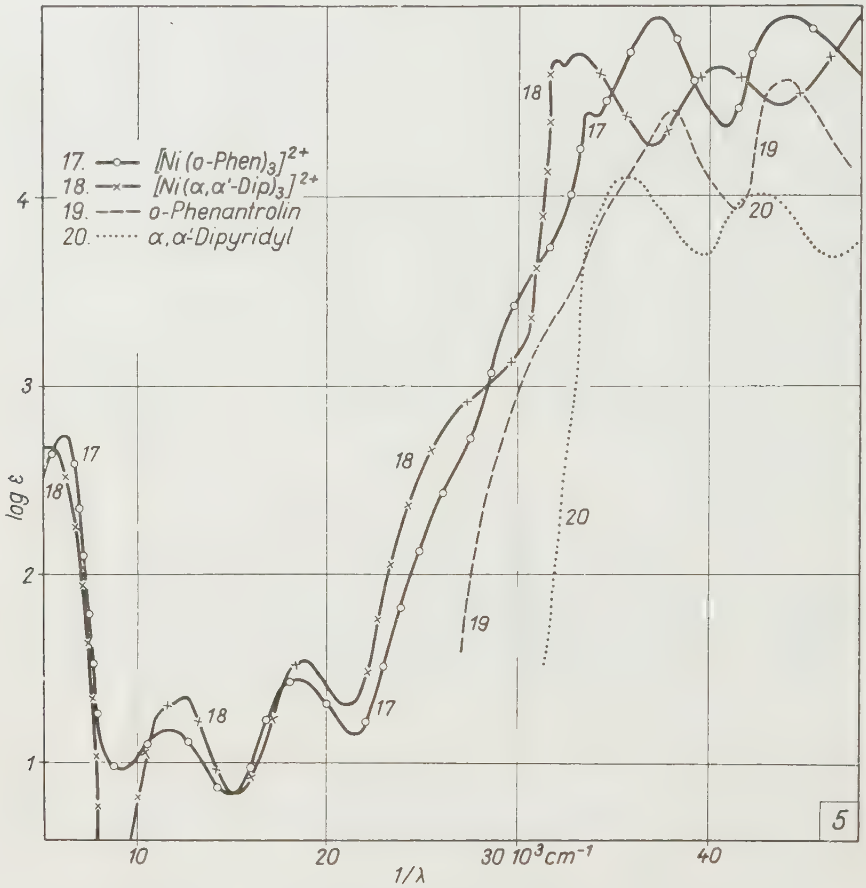


Abb. 5

K. 17 : Ni(II)-o-Phenanthrolin in Äthanol. K. 18 : Ni(II)-Dipyridyl in Äthanol. K. 19 : o-Phenanthrolin in Äthanol. K. 20 : Dipyridyl in Äthanol

wird die kovalente Bindung in gelöstem Zustand in die elektrovalente umgewandelt. Demgegenüber sind die Kurven von Ni(II)-Salicylaldehydimin, weiterhin von Ni(II)- und Pd(II)-Salicylaldehydäthylendiimin zwischen 1000 und 500 mμ, d. h. in dem Erscheinungsgebiet der Banden *b* stark durchlässig. Wenn auch die kurzwelligeren Banden *b* der Ni(II)- und Pd(II)-Ionen durch die starke Eigenabsorption der Liganden (Banden *e*) verdeckt werden, kann das Ausbleiben der Termaufspaltung dennoch konstatiert werden (Abb. 6, K. 21, 22).

Dies bestätigt auch der gleiche Verlauf von Ni(II)-Salicylaldehydäthylendiimin in Äthanol, Pyridin und Hexan als Lösungsmittel, im Erscheinungsgebiet der Banden *b* (Tab. IV, Abb. 6, K. 21). Da auch beim Ni(II)-Cyanid die Termaufspaltung ausbleibt [14], ist die Annahme, daß dies Verhalten der Komplexe

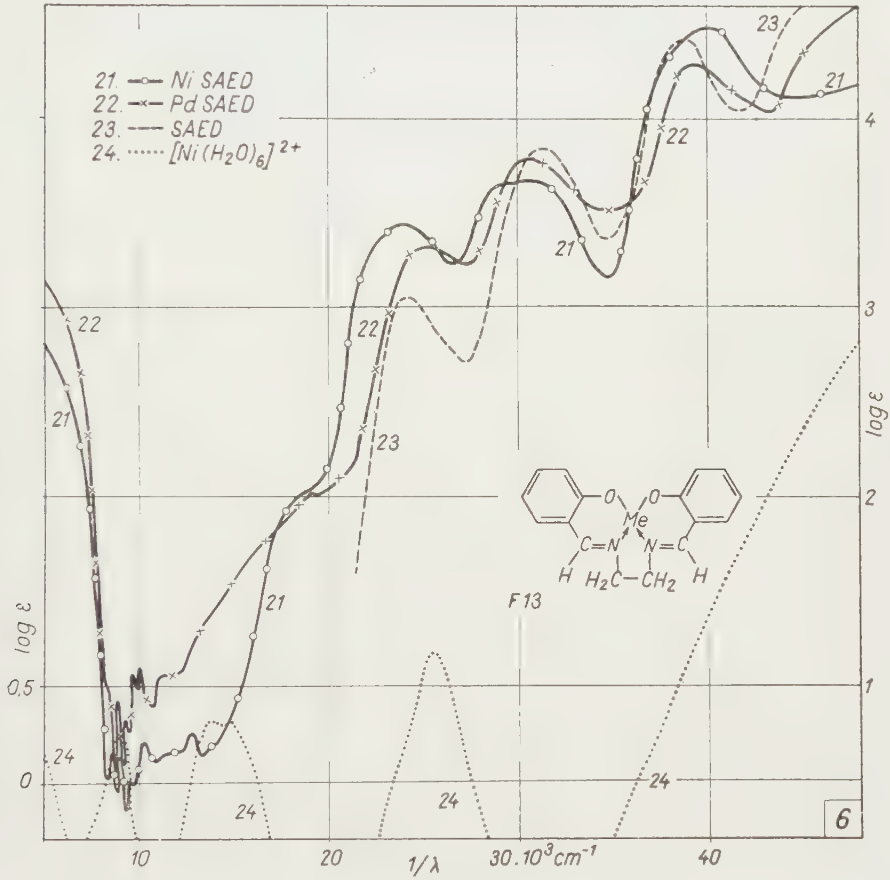


Abb. 6

K. 21: Ni(II)-Salicylaldehydäthylendiimin in Äthanol. K. 22: Pd(II)-Salicylaldehydäthylendiimin in Äthanol. K. 23: Salicylaldehydäthylendiimin in Äthanol. K. 24: Ni(II)-Ionhydrat in 6,0 M $HClO_4$ · F. 13: Strukturformel des Salicylaldehydäthylendiimin-Me-Chelat-Komplexes

durch die kovalente Bindung verursacht wird, berechtigt. Somit wird die Auffassung von HARTMANN und FISCHER-WASELS [6] durch unsere vorliegenden Versuchsdaten nicht bestätigt. Diese Frage wird im Zusammenhang mit der Besprechung der Lichtabsorption der Ni(II)-Komplexe behandelt.

Wenn auch der Diamagnetismus gewisser Komplexe mit der kovalenten [2, 9, 10], bzw. elektrovalenten [6, 8, 11] Bindung erklärt werden kann, wäre es verfehlt, von einer Überflüssigkeit der Theorie der kovalenten Bindung zu sprechen. Beide Theorien haben ihre Anwendungsgebiete. Um dies zu zeigen werden die Untersuchungen experimenteller und theoretischer Art fortgesetzt.

Beim hydratisierten Cu(II)-Ion (Abb. 1, K. 3) bzw. Cu(II)-Oxalat (Abb. 1, K. 1) sollten die Banden bei 790 bzw. 720 mμ zusammengesetzt sein. Wenn beim Ni(II)-Ionhydrat (Abb. 1, K. 4) die Bande bei 690 mμ aus zwei Banden *b* zusammengesetzt wäre, und die dem aufsteigenden Ast zukommende Bande auch als solche angesehen würde, so wären jene Banden in überflüssiger Anzahl vorhanden.

Beim Fe(III)-Acetylaceton (Abb. 2, K. 1) muß die Entstehungsweise der Bande bei 474 mμ und jene des aufsteigenden Astes bei 2000 mμ klargelegt werden.

Bei den Ionhydraten von Cr(III) und Co(III)-Ionen (Abb. 3, K. 11, 12) muß die Entstehungsart der bei 2000 mμ erscheinenden aufsteigenden Äste untersucht werden.

Bei Fe(II)-Dipyridyl- und o-Phenanthrolin-Komplexen ist die Entstehung der bei 525 und 520 mμ zu beobachtenden hohen Banden ungeklärt.

Bei Ni(II)- und Pd(II)-Salicylaldehydäthylendiimin sollte für die Entstehung des aufsteigenden Astes und das Auftreten der in der Gegend von 520 mμ liegenden flachen Bande auch eine Erklärung gefunden werden (Abb. 6, K. 21 und 22).

Meiner Meinung nach konnte mit der Auswahl der Kurven, bzw. mit den in Tab. III und IV mitgeteilten Versuchsdaten gut gezeigt werden, wie viele weitere experimentelle Untersuchungen bei der Termaufspaltungstheorie noch nötig sind. Eine eingehendere Besprechung dieser Fragen hätte aber die Übersichtlichkeit vorliegender umfassenden Arbeit gestört, deshalb wurde davon abgesehen.

6. Die Lichtabsorption der Chelat-Komplexe der Metallionen mit aufgefüllten äußeren Elektronenschalen

Bei den sogenannten Anlagerungs-Chelat-Komplexen der Metallionen mit aufgefüllten äußeren Elektronenschalen (s^2p^6, $s^2p^6d^{10}$, $d^{10}s^2$) fällt die Lichtabsorption des Zentralions aus. In den Kurven der Komplexe können außerhalb der Banden *e* der Liganden nur die hohen Elektronenübersprungsbanden *d* und *f* vorkommen (Abb. 7, K. 25). Eine Ausnahme bilden die dreiwertigen Ionen der Metalle der Lanthaniden- und Aktinidenreihe. Solange die *f*-Schale unaufgefüllt is, erscheinen in dem ganzen Gebiet des Spektrums scharfe Schwingungslinien [1].

Da die Lichtabsorption des Zentralions nicht stört, sind die Kurven der Chelat-Komplexe jener Metallionen zur Untersuchung der Frage, wie durch die Komplexbildung die Eigenabsorption der Liganden geändert wird, besonders geeignet. Diese Frage wird in einem späteren Beitrag eingehender besprochen.

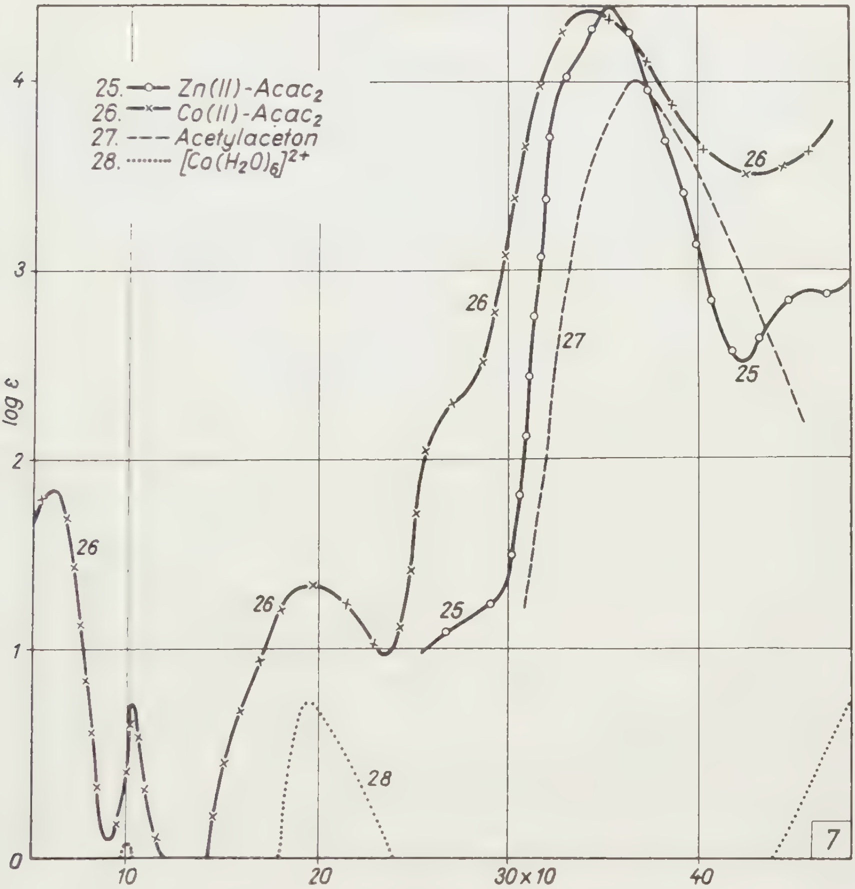


Abb. 7

K. 25 : Zn(II)-Acetylaceton in Äthanol. K. 26 : Co(II)-Acetylaceton in Äthanol. K. 27: Acetylaceton in Äthanol. K. 28 : Co(II)-Ionhydrat in 6,0 M $HClO_4$

7. Die Banden d, e, f und g der Absorptionskurven

Im folgenden werden die Zusammenhänge zwischen den Banden *d*, *e*, *f* und *g* besprochen.

Bereits früher [15] stellten wir fest, daß die aromatischen Liganden in ihren Chelat-Komplexen ihre Eigenabsorption behalten können (Banden *e*). Es ist aber zu erwarten, daß gewissen Anregungsvorgängen der Liganden Elektronenübersprung folgt (Banden *d*). In solchen Fällen ist das Zentralion

Elektronenakceptor und die angeregte Ligande Elektronendonator :

$$\mathrm{Me}^{+n} \cdot \mathrm{M} + h\nu \rightarrow \mathrm{Me}^{+n} \cdot \mathrm{M} \rightarrow \mathrm{Me}^{+(n-1)} \cdot \mathrm{M}^{+} \qquad (1)$$

Durch die Wechselwirkung zwischen Zentralion und Liganden wird die Energie des Elektronenübersprunges herabgesetzt, somit liegt die Bande *d* in einem langwelligeren Spektralgebiet, als die Bande *e* der nicht gebundenen Liganden.

In welchem Maße die Bande *e* in die Bande *d* umgewandelt wird, hängt von der Wahrscheinlichkeit des Elektronenübersprunges ab. Wenn aus verschiedenen Gründen der Elektronenübersprung nicht vor sich gehen kann, so bleibt die Bande *e* unverändert bestehen. Bei sehr großer Wahrscheinlichkeit des Elektronenübersprunges wird die Bande *e* in die Bande *d* umgewandelt. Bei kleinerer Wahrscheinlichkeit des Elektronenübersprunges sind beide Banden *d* und *e* (beide mit kleinerer Intensität) vorhanden. Diese Frage wird eingehender beim Berechnen der Lagen der Banden *d*, anlehnend an die Theorie von MULLIKEN [21] besprochen.

Bei größeren Liganden mit mehreren Chromophorengruppen können mehrere Banden *d* vorhanden sein. Aus sterischen Gründen führen aber nicht alle Anregungsvorgänge der Liganden zu Elektronenübersprüngen. Aus dem Grunde behalten aromatische Liganden ihre charakteristischen Banden *e* in ihren Chelat-Komplexen [15]. Dieses Verhalten kann beim Vergleich der Kurven des Komplexes bzw. der nicht gebundenen Liganden, mit Zuhilfenahme der Kurvenanalyse festgestellt werden. Zur Bekräftigung des Gesagten verweise ich auf die Kurven der o-Phenanthrolin-, Dipyridyl- und Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexe (Abb. 4, 5, 6, K. 13, 14, 17, 18, 21, 22). Diese Frage muß aber, wie oben erwähnt, eingehender untersucht werden.

Besitzt ein Ligand eine starke Elektronenaffinität, so kann die Anregung der kurzwelligeren Banden *b* des Zentralions, in verkehrter Richtung, zu Elektronenübersprung führen :

$$\mathrm{Me}^{+n} \cdot \mathrm{M} + h\nu \rightarrow \mathrm{Me}^{+(n+1)} \cdot \mathrm{M}^{-} \qquad (2)$$

Um dies zu zeigen, sind Versuche im Gange.

Nur bei solchen Chelat-Komplexen kann die genaue Lage der Banden *b* festgestellt werden, die ausschließlich in kurzwelligerem Ultraviolett absorbieren (Aminoessigsäure, Äthylendiamin), bzw. die nur wenige Banden *e* enthalten.

Wegen der Chelat-Bindung folgen dem Elektronenübersprung nicht in jedem Falle photolytische Vorgänge.

Bei kovalenten Bindungen können Anregungsvorgänge der Bindungselektronen auftreten (Banden *g*). Folgt dieser Anregung ein Elektronenübersprung, so wandelt sich die Bande *g* in die Bande *d* um.

Bei größeren Liganden kann der Elektronenübersprung zwischen Liganden und Lösungsmittelmolekülen vor sich gehen (Bande *f*):

$$M \cdot L + h\nu \rightarrow M^{+} \cdot L^{-} \tag{3}$$

Mit diesen Auseinandersetzungen wollte ich die Entstehungsweisen und die Zusammenhänge zwischen den besprochenen Banden erklären. Eine Vorbedingung der richtigen Bandenzuordnung ist das Vorliegen der Kurven der Liganden, bzw. die Aufklärung des Mechanismus ihrer Lichtabsorption. Zur Bekräftigung des Gesagten sind Versuche im Gange. Diesmal möchte ich die Anwendung der Theorie auf die Daten der Tab. III und IV behandeln.

8. Kritische Bemerkungen

Im Sinne des Gesagten kann die Theorie der Lichtabsorption der elektrovalenten und kovalenten Komplexe ohne Zusatzannahmen auf die Lichtabsorption der Chelat-Komplexe angewendet werden. Dies bedeutet, daß auch bei diesen Komplexen keine neue Anregungsvorgänge auftreten. Die Aufklärung des Mechanismus der Lichtabsorption, bzw. die Zuordnung der Banden der Kurven wird nur durch die große Bandenanzahl, besonders bei den Komplexen mit aromatischen Liganden erschwert.

Der Untersuchung der Struktur der Komplexe und der Symmetrie ihres Potentialfeldes wird durch das Vorkommen von Symmetriegruppen mit maximaler Termaufspaltung eine Grenze gezogen. Nach der Banden *b* können nämlich jene voneinander nicht unterschieden werden. Schwierigkeiten bereitet auch die häufige Verschmelzung einiger Banden *b* bei den Gruppen von niedrigerer Symmetrie, außerdem, daß durch die Eigenabsorption der Liganden die kurzwelligsten Banden *b* oft verdeckt werden. Zur Untersuchung der verwickelten Symmetrieverhältnisse reicht die eingehende Ausmessung der Absorptionskurven nicht aus, es müssen daher auch andere physikalische und chemische Methoden zu Rate gezogen werden.

Da zu den genauen Perturbationsrechnungen die nötigen Stoffkonstanten uns meist nicht zur Verfügung stehen, können allgemein nur Modellrechnungen ausgeführt werden. Diese fördern aber die Untersuchung der Strukturfragen nur in beschränktem Maße.

Innerhalb der gegebenen Grenzen können die eingehenderen theoretischen und experimentellen Untersuchungen viele Strukturfragen der Chelat-Komplexe aufklären. Somit sind weitere Untersuchungen meines Erachtens begründet.

ZUSAMMENFASSUNG

Ohne Zusatzannahmen kann die Theorie der Lichtabsorption der elektrovalent und kovalent gebundenen Komplexe auf die Lichtabsorption der Chelat-Komplexe angewendet werden. Im Sinne theoretischer Folgerungen und experimenteller Daten treten keine neue Anregungsvorgänge auf. Die Aufklärung der Lichtabsorption bzw. die Zuordnung der Banden zu den angenommenen Anregungsvorgängen wird nur durch die größere Anzahl der Banden erschwert. Der Untersuchung der Struktur bzw. der Symmetrieverhältnisse der Komplexe wird durch das Vorkommen von Symmetriegruppen mit maximaler Termaufspaltung eine Grenze gesetzt. Zur Untersuchung der verwickelten Symmetrieverhältnisse reicht die eingehende Untersuchung der Absorptionskurve nicht aus, es müssen vielmehr auch andere physikalische und chemische Methoden zugezogen werden.

LITERATUR

1. Á. Kiss: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 37 (1955); **7**, 367 (1956); Z. anorg. allg. Chem. **282**, 141 (1955); Tagungsber. Chem. Ges. DDR Hauptjahrestagung 1954 (Akad. Verl.) Berlin 1955.
2. A. C. Martel, M. Calvin: Chemistry of the Chelate Compounds (New York) 1952.
3. P. Pfeiffer: Angew. Chem. **53**, 93 (1940).
4. F. Hein: Chemische Koordinationslehre (Leipzig) 1950.
5. S. K. Syrkin, M. E. Dyatkina: Structure of the Molecules (London) 1950.
   F. E. Ilse, H. Hartmann: Z. Physik. Chem. **197**, 16 (1951); H. Hartmann, H. L. Schläfer: Z. Naturforsch. **6a**, 754, 760 (1951); Angew. Chem. **66**, 768 (1954); H. Hartmann, H. H. Krause: Z. physik. Chem. N. F. **5**, 9 (1955).
6. H. Hartmann, H. Fischer-Wasels: Z. physik. Chem. **4**, 376 (1955).
7. Á. Kiss, P. Csokán, G. Nyiri: Z. physik. Chem. **A 160**, 65 (1942).
8. H. Hartmann.: Theorie der chemischen Bindung (Berlin, Göttingen, Heidelberg) 1954.
9. N. V. Sidgwick: J. Am. Chem. Soc. **53**, 1707, 3225 (1931).
10. L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond (New York) 1939.
11. J. H. Van Vleck: J. Chem. Phys. **3**, 803 (1935).
12. J. B. Willis, D. P. Mellor: J. Am. Chem. Soc. **69**, 1237 (1947).
13. Á. Kiss, J. Császár, L. Lehotai: Magyar Tud. Akad. Kémiai Oszt. Közl. **8**, 59 (1956).
14. Á. Kiss, J. Császár, L. Lehotai: Magyar Tud. Akad. Kémiai Oszt. Közl. **9**, 281 (1957).
15. Á. Kiss und Mitarbeiter: J. prakt. Chem. N. F. **160**, 1 (1942); Z. anorg. allg. Chem. **249**, 340 (1942); **252**, 172 (1943).
16. L. Cambi, L. Szegő: Ber. **64**, 2591 (1931).
    D. P. Mellor, H. Goldacre: J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales **73**, 233 (1940).
17. C. H. Johnson: Trans. Faraday Soc; **28**, 845 (1932).
18. Á. Kiss, S. Szőke: Acta chim. physica Univ. Szeged **2**, 155 (1949).
19. F. M. Burstal, L. Cagnasse: Gazz. Chim. Ital. **63**, 259 (1931).
20. J. Császár, E. Horváth, L. Lehotai: im Druck.
21. R. S. Mulliken: J. Am. Chem. Soc. **72**, 500 (1950); **74**, 811 (1952); J. Chem. Phys. **56**, 801 (1952).

DATA TO THE ABSORPTION OF CHELATE COMPLEXES, I.

Theory of light adsorption

Á. KISS

(Institute of General and Physical Chemistry, University, Szeged)

Received July 19, 1956

Summary

The theory of light absorption of complexes in electrovalent and covalent bonds, respectively, can be extended to the lightabsorption of chelate complexes, without any additional presumptions. According to theoretic expectations and experimental data, no new excitation phenomena appear. The interpretation of the light absorption and the co-ordination of band

with the presumed excitation processes only meet with difficulties in the higher number of bands present. The examination of the structure and of the conditions of symmetry of the complexes is limited by the occurrence of groups of symmetry with maximum term cleavage. This way, the investigation in detail of absorption curves proved unsatisfactory for clearing up the complicated conditions of symmetry. Other physical and chemical methods should also be applied as complements.

ДАННЫЕ О СВЕТОПОГЛОЩЕНИИ КОМПЛЕКСОВ ХЕЛАТА. I.

Теория светопоглощения

А. КИШШ

(Институт обшей и физической химии университета, г. Сегед)

Поступило 19 июня 1956 г.

Резюме

Теория светопоглощения комплексов с электростатистической или ковалентной связью, без всяких дальнейших предположений распространима и на светопоглощение комплексов хелата. Соответственно теоретическому ожиданию и экспериментальным данным не наблюдались новые эксцитационные явления. При понимании светопоглощения и подчинении полос предполагаемым эксцитационным процессам трудности вызывает только большое число полос. Исследования, направленные на разъяснение строения и условий симметрии комплексов, ограничиваются наличием комплексов, в симметрии которых имеет место максимальное расщепление терма. Таким образом, детальное изучение кривых поглощения оказалось недостаточным для разъяснения сложных условий симметрии. Следовательно, исследования необходимо пополнить прочими физическими и химическими методами.

Prof. Dr. Á. Kiss, Szeged, Rerrich Béla tér.

SUR UNE MÉTHODE DE DOSAGE DE L'HUILE ESSENTIELLE DES FLEURS DE LA *ROSA DAMASCENA* MILL. EN VUE DE SA SÉLECTION

D. Ivanoff, Chr. Ivanoff, N. Marécoff et Il. Ognianoff

(Chaire de Chimie organique, Faculté des sciences, Université de Sofia, Sofia, Bulgarie)

Reçu le 2 octobre 1956*

L'huile de roses bulgares s'obtient à partir des fleurs de *Rosa damascena* Mill. en les soumettant à l'hydrodistillation. Une partie de l'huile se sépare du distillat et la majeure partie reste dissoute dans les eaux de distillation d'où elle est extraite par redistillation. L'emploi des fleurs de roses de haute qualité, d'un arome fin et d'une haute teneur en huile est la condition primordiale de la bonne renommée de l'industrie bulgare de la production de l'huile de roses. Voilà pourquoi dans notre pays on travaille constamment sur l'amélioration des qualités de la rose.

La sélection de la *Rosa damascena* Mill. se heurte au problème du dosage de l'huile contenue dans des petites quantités de fleurs. Les nouvelles plantes hybrides commencent à fleurir durant la seconde année et donnent 2 à 3 fleurs par jour. A partir de la troisième année la quantité des fleurs croît continuellement. Un aperçu du rendement journalier de fleurs des abrisseaux de 3 et 4 ans est donné dans le tableau I.

Tableau I

	Rendement des fleurs g			
	Arbrisseaux âgés de			
Jours	trois ans		quatre ans	
	I	II	I	II
1	70	100	130	55
2	—	50	80	64
3	60	25	60	32
4	50	—	—	33
5	50	50	—	35
6	30	40	—	70
7	—	60	—	—
8	—	65	—	—

---

* Mémoire présenté au II^{e} Congrès des Chimistes Hongrois (17 novembre 1955).

Le dosage de l'huile sur de telles quantités de fleurs ne peut pas s'effectuer dans les appareils proposés pour le dosage des huiles essentielles. Nous avons élaboré un appareil pour le dosage volumétrique de l'huile de roses sur des petites quantités de fleurs.

L'appareil que nous proposons permet le dosage de l'huile sur une charge de 100 à 250 g de fleurs de roses, les résultats obtenus étant bien reproduisibles.

Description de l'appareil (Fig. 1)

A — ballon à fond rond et col large de 2 l ; *B* — tube en verre, isolé par un fil d'asbeste ou du papier ; *C* — réfrigérant en spirale : *D* — récepteur ; *E* — allonge en verre ; *F* — soupape de sûreté hydraulique ; *a* et *b* — bouchons en caoutchouc ; *c* — lame de cuivre (2 à 8 mm) qui sert à empêcher que les gouttes se détachent périodiquement, ce qui n'est pas toujours indispensable : *d* — bouchon en liège qui porte une petite fente permettant l'égalisation de la pression dans l'appareil avec celle de l'atmosphère. La hauteur de l'appareil peut être réduite en se servant d'un réfrigérant plus court.

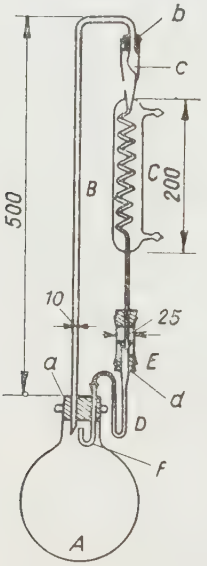


Fig. 1

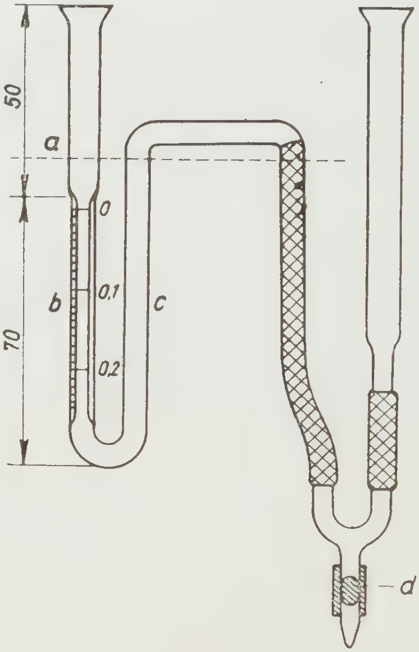


Fig. 2

Le récepteur (Fig. 2) représente un récepteur Ginsberg [1] modifié. Le bout ouvert de son tube d'écoulement *c* est à une telle hauteur que l'huile se ramasse en *a* à 1,5—2 cm de la partie graduée *b*. Celle-ci représente un tube en verre à parois épaisses, d'un diam. de 2 mm, divisé en 0,01 ml, qui peut contenir 0,25 ml (0,1 ml occupe 23 mm de la partie graduée).

Pour faire passer l'huile dans la partie graduée du récepteur, celle-ci s'embranche sur un siphon (Fig. 2, droite) plein d'eau, puis elle est plongée dans un cylindre contenant de l'eau à environ 40° et après 3 à 4 minutes, en serrant la perle de verre *d*, on fait couler lentement de l'eau. Après que l'huile a pris la température voulue (ordinairement la température ambiante) par trempage dans un cylindre contenant de l'eau à cette température, on fait la lecture de son volume.

L'appareil ainsi construit se prête à fonctionner en «cohobation automatique». En tournant le récepteur autour de son axe vertical à 180 et bouchant la partie supérieure de la soupape hydraulique, il est adopté pour un travail en «cohobation interrompue».

Mode d'emploi. On met dans le ballon *A* les fleurs de roses et de l'eau. La soupape est rempli d'eau. Le contenu du ballon est mis en ébullition modérée en le chauffant au bain d'huile ou au réchaud électrique. L'extraction finie, on arrête le courant d'eau, le chauffage du ballon continue, le distillat chauffe peu a peu l'eau du réfrigérant et l'huile solidifiée fond et tombe dans le récepteur. Le chauffage continue jusqu'à ce que la vapeur arrive au bout inférieur du réfrigérant.

En faisant l'extraction à partir des pétales qui certainement permettent un meilleur prélèvement moyen, les résultats obtenus sont bien concordants. Voilà pourquoi nous considérons qu'au lieu d'opérer avec les fleurs entières il est préférable de séparer les pétales du calice, de faire le prélèvement à part et de charger l'appareil en tenant compte des proportions dans lesquelles ils se trouvent dans les fleurs.

Les exemples données dans le tableau II montrent nettement les résultats du dosage par l'appareil proposé de l'huile contenue dans les fleurs de roses.

Tableau II

Essai	Appareil	Fleurs g	Huile obtenue ml	Valeur moyenne	Faute moyenne
I	1	100	0,036	0,039	± 0,002
	2	100	0,042		
	3	100	0,039		
II	1	200	0,088	0,082	± 0,004
	2	200	0,080		
	3	200	0,078		
III	1	250	0,133	0,129	± 0,003
	2	250	0,127		
	3	250	0,126		

La quantité de fleurs de 200 à 300 g, indispensable pour le dosage de leur teneur en huile — même au moyen de cet appareil, peut être à peine cueillie en un jour dans la cinquième année du développement de la plante. C'est alors seulement qu'on peut apercevoir les premiers résultats de la sélection.

La teneur en huile des fleurs de roses peut être dosée à l'aide de l'appareil mentionné ci-dessus avant la cinquième année des pieds de roses en faisant usage des procédés suivants :

1. Les fleurs cueillies chaque jour sont soumises aussitôt à l'extraction dans un même appareil, et cela continue jusqu'à ce que la quantité totale des fleurs atteigne 200 à 300 g. L'huile est ramassée toujours dans un même récepteur et sa lecture est faite après la dernière extraction.

2. Les fleurs cueillies chaque jour sont conservées et quand leur quantité est suffisante pour un dosage, l'extraction est faite en une seule fois.

Le premier procédé a l'inconvénient que pour chaque pied de rose il faut réserver pour quelques jours un appareil, et puisque la sélection se fait en grande série, pour ce travail on a besoin de beacoup d'appareils.

Nous avons montré que la teneur en huile des fleurs de roses, conservées selon la méthode de Bobilev (2) 4 à 5 heures après leur cueillette, en les immergeant dans une solution de chlorure de sodium à 20%, reste constante durant cinq jours. Le tableau III représente les résultats de nos essais. Néanmoins il faut remarquer que Bobilev annonce une augmentation notable de l'huile de roses type soviétique en conservant des pétales de fleurs fraîches.

Tableau III

Échantillons	Teneur en huile des fleurs ml/100 g					
	Fraîches	Conservées dans une solution, à 20% de sel				
		24 h	48 h	72 h	96 h	120 h
1	—	0,079	0,079	0,081	—	—
2	0,075	—	0,075	—	—	—
3	0,069	—	—	—	0,070	—
4	0,072	0,073	—	—	—	0,071

Si en conservant des fleurs tout à fait fraîches, la teneur en huile (dans le sens de l'huile de roses bulgares) reste de même constante, ce procédé mixte (de conservation et de dosage) peut être convenable pour doser l'huile des fleurs des arbrisseaux aux fins de la sélection. Et comme Bobilev trouve une augmentation considérable de la teneur en huile (dans le sens d'huile de roses soviétique) en conservant des pétales de roses fraîchement cueillies, il était indispensable d'établir l'influence de la conservation des fleurs fraîches sur le rendement de l'huile de roses, type bulgare. Nous nous sommes occupés de ce problème pendant les campagnes de production de l'huile de roses en 1954 et 1955.

Pour avoir des résultats comparables de l'extraction des fleurs de roses fraîches et conservées, il est d'une importance primordiale que les prises d'essais prélevées soient équivalentes. Pour des prises d'essais de 200 à 300 g cela peut être réalisé si les pétales sont séparés des calices et sont mélangés séparément.

Voilà pourquoi nos essais de conservation ont porté sur des pétales et des calices, seulement sur des pétales et finalement sur des fleurs entières. Les mêmes considérations (le bon prélèvement de la prise d'essais) nous ont obligées à travailler sur 400 g de fleurs entières. Dans tous les cas, il a été cueilli des fleurs entières environ 2,5 à 3 kg, qui étaient conservées aussitôt, entières ou pétales et calices préalablement séparés. La conservation du matériel s'effectuait en l'immergeant complètement dans un bécher en verre contenant la double quantité d'une solution de chlorure de sodium à 20%. Au bout du délai de conservation, le matériel est soumis à l'extraction dans l'appareil. Nous avons opéré toujours sur deux prises d'essai parallèles. Les prises d'essai de contrôle des fleurs fraîches étaient de même extraites au moyen d'une solution de sel de cuisine.

Les tableaux IV, V et VI contiennent respectivement les résultats de l'extraction des pétales et calices, des pétales seuls et des fleurs entières. Ces résultats montrent que dans tous ces cas la teneur en huile reste constante.

Et comme, en vue de la sélection de la rose, la quantité de fleurs indispensable pour le dosage de l'huile ne peut être fournie par l'arbrisseau qu'au courant de quelques jours — en ajoutant toujours les fleurs fraîches au matériel conservé, nous avons effectué des essais pour voir si une telle addition de fleurs aura une influence quelconque sur la conservation. Dans ce but on a fait des essais avec des pétales seuls (bon prélèvement), dont les résultats sont donnés dans le tableau VII.

Tableau IV

Prises d'essai	Pétales et calices dans le rap. 4 : 1 300 g État	Teneur en huile			
		Essai 1		Essai 2	
		ml/300 g	Moyenne ml/100 g	ml/300 g	Moyenne ml/100 g
1	Frais	0,178	0,058	0,184	0,063
2		0,168		0,193	
1	Conservés 24 heures	—	—	0,182	0,062
2				0,190	
1	Conservés 48 heures	0,170	0,057	0,188	0,062
2		0,170		0,182	
1	Conservés 72 heures	—	—	0,186	0,062
2				0,188	
1	Conservés 120 heures	0,172	0,057	—	—
2		0,167			

Tableau V

Prises d'essai	Pétales 300 g	Teneur en huile									
		Essai 1		Essai 2		Essai 3		Essai 4		Essai 5	
		ml/300 g	Moy. ml/100 g	ml/300 g	Moy. ml/100 g	ml/300 g	Moy. ml/100 g	ml/300 g	Moy. ml/100 g	ml/300 g	Moy. ml/100 g
1	Frais	0,240	0,079	0,200	0,068	0,226	0,076	0,212	0,071	0,200	0,067
2		0,236		0,205		0,230		0,214		—	
1	Conservés 48 heures	0,242	0,080	0,210	0,069	—	—	—	—	0,208	0,069
2		0,238		0,203						0,205	
1	Conservés 72 heures	—	—	0,200	0,067	0,234	0,079	—	—	—	—
2				0,204		0,238					
1	Conservés 96 heures	—	—	—	—	—	—	—	—	0,202	0,068
2										0,204	
1	Conservés 120 heures	—	—	—	—	0,225	0,076	—	—	—	—
2						0,230					
1	Conservés 144 heures	—	—	—	—	—		0,224	0,074	—	—
2								0,220			

Tableau VI

Prises d'essai	Fleurs entières 400 g État	Teneur en huile							
		Essai 1		Essai 2		Essai 3		Essai 4	
		ml/400 g	Moy. ml/100 g	ml/400 g	Moy. ml/100 g	ml/400 g	Moy. ml/100 g	ml/400 g	Moy. ml/100 g
1	Fraîches	0,198	0,049	0,246	0,063	0,224	0,058	0,254	0,063
2		0,196		0,255		0,236		0,246	
1	Conservées 24 heures	—	—	—	—	0,226	0,057	0,242	0,062
2						0,230		0,253	
1	Conservées 48 heures	0,198	0,050	0,256	0,063	0,220	0,056	—	—
2		0,200		0,247		0,225			
1	Conservées 72 heures	—	—	0,248	0,063	—	—	—	—
2				0,254					
1	Conservées 96 heures	0,190	0,049	—	—	—	—	—	—
2		0,200							
1	Conservées 120 heures	—	—	—	—	—	—	0,245	0,062
2								0,248	

Tableau VII

Essais	Prises d'essai	Premier lot de 100 g de pétales conservés. Teneur en huile moyenne ml/100 g*	Portions supplémentaires de pétales de 100 g au premier lot. Teneur moyenne en huile ml/100 g*		Durée de la conservation, du début de l'essai h	Rendement ml/300 g	Teneur moyenne en huile ml/300 g	
			I après 24 h	II après 72 h			dans les pétales conservés	dans les pétales frais
I	1	0,056	0,067	0,080	96	0,200	0,204	0,203
	2	0,056	0,067	0,080		0,208		
II	1	0,056	0,067	0,080	120	0,208	0,200	0,203
	2	0,056	0,067	0,080		0,197		
III	1	0,068	0,076	0,069	120	0,214	0,216	0,213
	2	0,068	0,076	0,069		0,218		

* Les valeurs moyennes de la teneur en huile sont obtenues par extraction de deux prises d'essai parallèles de 300 g de pétales, desquels sont prélevées des prises de 100 g pour conservation.

Il est évident en vertu de ces résultats, que ce mode de conservation des fleurs ne change pas la teneur en huile.

Conclusions

Nos essais montrent que la conservation des fleurs fraîches de la rose dans une solution de chlorure de sodium à 20% peut s'appliquer avec succès dans la sélection de la rose en dosant l'huile des fleurs qui peuvent être cueillies d'un arbrisseau au courant de quelques jours, c'est-à-dire à l'étape de son développement où le rendement journalier de fleurs est encore insuffisant pour un dosage. En appliquant cette méthode, il faut tenir compte de l'humidité des fleurs qui peut changer de jour en jour.

Ces résultats sont en contradiction apparente avec ceux de Bobilev. Néanmoins il faut noter que cet auteur obtient un autre type d'huiler de roses qui renferme toutes les substances organiques contenues dans les eaux de distillation. Cependant il est connu qu'en URSS l'huile de roses est obtenue par une technologie différente de celle qui s'applique chez nous. La différence consiste en premier lieu en ce qu'en URSS ne sont soumises à la distillation que les pétales, et en second lieu, la récupération de l'huile dissoute dans les eaux de distillation s'effectue par adsorption au moyen de charbon actif. C'est à cause de cette dernière raison que l'huile de roses soviétique est riche en alcool phényléthylique (jusqu'à 55%) lequel d'après la technologie pratiquée chez nous — redistillation (cohobation) des eaux de distillation — reste dissout dans l'eau. L'huile de roses bulgare contient environ 1% d'alcool phényléthylique. Nous avons obtenu, à partir des fleurs de roses bulgares, une certaine quantité d'huile de roses par la technologie soviétique. L'analyse de cette huile (tableau VIII) montre que celle-ci est assez riche en alcool phényléthylique qui d'ailleurs

Tableau VIII

Poids spécifique à 30°/15°	0,9106
Rotation	—0°11
Indice de réfraction à 30°	1,4847
Point de congélation	24,4°
Indice d'acide	1,7
Indice d'éther-sel	7,3
Indice d'éther-sel après acétylation	277
Indice d'éther-sel après formylation	238
Éthers-sels, calculés comme $C_{12}H_{20}O_2$	2,55%
Alcools libres, calculés comme $C_{10}H_{18}O$	92,90%
Alcools combinés, calculés comme $C_{10}H_{18}O$	3,06%
Alcools totaux, calculés comme $C_{10}H_{18}O$	95,96%
Composés formylisables, calculés comme citronellol	75,40%
Alcool phényléthylique	28,60%
Stéaroptènes	6,7%

Tableau IX

Teneur en huile %			
1954		1955	
Hybrides	R. damascena (contrôle)	Hybrides	R. damascena (contrôle)
0,014	0,034	0,025	0,036
0,035	0,033	0,031	0,030
0,012	0,036	0,020	0,034
0,020	0,036	0,010	0,036
0,025	0,040	0,007	0,034
0,020	0,040	0,010	0,030

est soluble dans l'eau.

La composition chimique de l'huile obtenue par Bobilev n'est pas donnée, mais quelques-unes de ses constantes sont déterminées. Il est à noter que le poids spécifique de cette huile, obtenue à partir de fleurs conservées 24 heures, est de 0,913 et celui des fleurs conservées 120 heures de 0,963. Sachant que parmi les principaux composants de l'huile de roses soviétique — l'alcool phényléthylique (p. sp. 1,020 18°/4°), citronellol (p. sp. 0,861 20°/4°) et géraniol (p. sp. 0,881 20°/4°) — le poids spécifique de l'alcool phényléthylique est le plus élevé, on peut admettre que le meilleur rendement en huile, que donnent les fleurs conservées, est dû principalement à l'acroissement de cet alcool lors du séjour des fleurs dans la solution salée. Il est probable que lors de la conservation des fleurs (il travaille avec de pétales) augmentent justement les substances organiques solubles dans l'eau, qui ne sont pas caractéristiques de l'huile de roses bulgare.

Depuis deux ans, notre méthode s'applique à la sélection de la rose dans la Station de Recherches relatives aux plantes aromatiques et médicinales à Kazanlik par V. **Staicoff** et G. **Zolotovitch** (voir tableau IX.)

BIBLIOGRAPHIE

1. A. S. Ginsberg : Chem. Zentr., **1933**, II. 3493 ; Pharmacopee VIII de l'URSS.
2. G. L. Bobilev : Маслоь. жировая промышленност (Industrie de l'huile et des graisses **3**, 21 (1953) ; E. C. Belaventzeva : ibidem, **6**, 18 (1952).

A METHOD FOR THE DETERMINATION OF THE CONTENT OF ESSENTIAL OIL IN THE FLOWERS OF *ROSA DAMASCENA* MILL., WITH SPECIAL RESPECT TO PLANT SELECTION

D. IVANOFF, CHR. IVANOFF, N. MARÉCOFF and IL. OGNIANOFF

(Department of Organic Chemistry, Faculty of Science, University of Sofia, Sofia, Bulgaria)

Received October 2, 1956

Summary

Bulgarian rose oil, as is known, is separated by steam distillation from the flowers of *Rosa Damascene* Mill. In the course of plant selection it is of great importance that the content of essential oil should be reliably determined in a small sample of flowers as well. Apparatuses so far proposed for the determination of the essential oils, are unsuitable for testing samples of this order of magnitude. Therefore, the authors designed a new apparatus for the volumetric determination of essential oils in small samples of flowers, and describe the technique of the measurement in detail. With the use of this apparatus, well reproducable and reliable values can be obtained from flower samples ranging from 100 to 250 g. The method of determination by the apparatus evolved combined wit the conservation of the flowers in a solution of sodium chloride was successfully applied since 1953 in connection to the selection of roses.

МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФИРНОГО МАСЛА В ЦВЕТКАХ *ROSA DAMASCENA* MILL., С ОСОБЫМ ВНИМАНИЕМ НА СЕЛЕКЦИЮ

Д. ИВАНОВ, ХР. ИВАНОВ, Н. МАРЕКОВ и ИЛ. ОГНЯНОВ

Кафедра органической химии,физико-математически факультет,софийски университет.София,Болгария)

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

Болгарское розовое масло получают перегонкой водяным паром цветков *Rosa Damascena* Mill. При селекции данного растения является очень важным надёжное определение содержания эфирного масла иногда в очень небольшом количестве цветков. Известная до сих пор аппаратура для определения эфирного масла не годится для проведения анализа небольших проб цветков. Поэтому авторы сконструировали прибор для объемного определения эфирного масла в небольшом количестве цветков. Приводится детальное описание обслуживания прибора. С помощью данного прибора получаются хорошо воспроизводимые и надежные результаты определения эфирного масла в пробах цветков весом в 100—250 г. Метод определения, основывающийся на применении рекомендуемого прибора, и использовани консервированных растворой поваренной соля цветков с успехом применяют в опытах по селекции розы уже с 1953-го года.

Prof. D. Ivanoff
Chr. Ivanoff
N. Marécoff
Il. Ognianoff
Boul. Janco Sacusoff, 18, Sofia 5, Bulgarie

ELEKTRONENBINDUNG IN FESTEN KATALYSATOREN UND IHRE BEZIEHUNG ZU DEN KATALYTISCHEN EIGENSCHAFTEN*

G. Rienäcker

(Institut für Katalyseforschung, Rostock, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin)

Eingegangen am 2. Oktober 1956**

Wenn man die Frage beantworten will, worauf die katalytische Aktivität fester Stoffe gegenüber bestimmten Reaktionen zurückzuführen ist, so wird man sowohl den Katalysator seiner stofflichen Natur nach betrachten müssen, als auch die speziellen Eigenschaften der Oberflächenentwicklung, der Formgebung usw. des betreffenden Stoffes. In meinen Ausführungen will ich die Fragen der Oberflächengröße, der Oberflächengestaltung, der Porosität usw. nicht behandeln, sondern möchte nur den Katalysator als Stoff und die Wechselwirkung dieses festen Stoffes mit den Reaktionsteilnehmern betrachten.

Die Beteiligung eines festen Katalysators an Reaktionsgeschehen setzt Affinitäten zwischen dem Katalysator und den Reaktionsteilnehmern voraus. Diese Aussage ist unabhängig davon, ob man nun grundsätzlich annimmt, daß formulierbare Zwischenverbindungen im Sinne der »Zwischenreaktionstheorie« auftreten, oder ob man annimmt, daß nur eine mehr oder weniger starke Aktivierung der Reaktionspartner an der Oberfläche des Katalysators stattfindet. Durch eine solche Aktivierung wird die Aktivierungsenergie der katalysierten Reaktionen im Vergleich zur nichtkatalysierten homogenen Gasreaktion erniedrigt. Eine solche Aktivierung können wir uns vorstellen als Lockerung der Bindung der Molekeln des adsorbierten Substrates; die Bindungsverhältnisse der Elektronen der Substratmolekel werden also im Kraftfeld des Katalysators verändert.

Dies ist keine Hypothese, sondern Suhrmann und Mitarbeiter konnten dies in verschiedenen Fällen experimentell beweisen. Suhrmann und Mitarbeiter [1] haben durch Messung der Elektronenemission dünner Metallfolien und besonders auch durch Widerstandsmessungen sehr dünner Metallfolien nachgewiesen, daß die Elektronenkonzentration in diesen Metallen durch adsorbierte Gase verändert wird. Durch die Adsorption einer Reihe von Molekeln, z. B. vor allem von H_2, wird der Widerstand des Metalles verringert; die adsorbierten

---

* Dieser Vortrag ist ein Teil einer Arbeit des Verfassers, die in den Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Math.-Nat. Reihe) erscheinen wird. Dort ist auch die Literatur ausführlich angegeben.

** Vorgetragen auf dem II. Ungarischen Chemikerkongreß, Budapest am 17. Nov. 1955.

Molekeln geben offenbar Elektronen an die Metallphase ab, sie wirken also als Elektronendonatoren. Andere adsorbierte Gase verringern dagegen die Elektronenkonzentration im Metall, die Leitfähigkeit nimmt ab. SUHRMANN deutet dies mit der Aussage, daß in diesen Fällen offenbar Elektronen aus dem Metall anteilig geworden seien an den Elektronen der adsorbierten Molekel (vgl. Abb. 1).

Man muß nun fragen, ob es exakte Beziehungen zwischen dem elektronischen Aufbau (ganz allgemein gesprochen) fester Katalysatoren und ihren katalytischen Eigenschaften gibt. Wer sich mit dem Problem der Katalyse experimentell beschäftigt, wird ohne weiteres zustimmen, daß es sehr schwer sein wird, quantitative Beziehungen allgemeiner Art aufzufinden, die gerade in Anbetracht der außerordentlichen Differenziertheit des experimentellen Tatsachenmaterials und der bekannten Spezifitäten vieler Katalysatoren allgemein gültig sind. Dazu sind auch die Angaben über die Zahl bzw. Bindungsverhältnisse der Elektronen in festen Stoffen einerseits, und andererseits die Kenntnisse über den genauen Mechanismus der katalytischen Reaktionen noch viel zu lückenhaft. Um so wichtiger scheint es, auf experimentellem Wege Material beizubringen, um überhaupt derartige Beziehungen, wenn auch vorerst qualitativ, tatsächlich festzustellen.

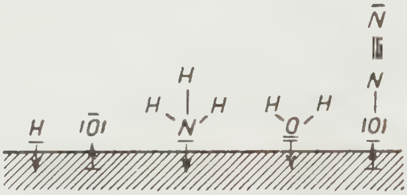


Abb. 1. Elektronenbeanspruchung adsorbierter Molekeln bzw. des metallischen Katalysators nach SUHRMANN

Meine Mitarbeiter und ich beschäftigen sich seit 1934 in einem Teil unserer Untersuchungen mit diesem Problem, es liegt bis heute schon ein recht umfangreiches experimentelles Material vor, von dem ein beträchtlicher Teil auch schon seit 1934 in einzelnen Veröffentlichungen mitgeteilt worden ist [2]. Ich möchte jetzt dieses Material und auch neue, noch nicht veröffentlichte Versuche kurz zusammenfassend darstellen, um daran zu entwickeln, in welchem Umfang wir heute aus ihm Beziehung zwischen den elektronischen Verhältnissen des Katalysators und seinen katalytischen Eigenschaften herleiten können. Selbstverständlich ist auf diesem Gebiet auch von anderen Autoren gearbeitet worden, und einige wichtige Ergebnisse anderer Autoren werde ich ebenfalls mit behandeln.

Als Beispiel für meine Betrachtungen sollen hier drei Katalysatorgruppen unter verschiedenen Gesichtspunkten behandelt werden :

I. Metalle und Legierungen
II. Oxydische Katalysatoren mit einer durch Zuschläge zu beeinflussenden Fehlordnung
III. Einige andere Systeme von oxydischen Mischkatalysatoren.

I. Untersuchungen an Metallen und Legierungen

Um Einflüsse der verschiedenen Oberflächenentwicklung und Dispersität auszuschalten, haben wir katalytische Untersuchungen mit dem angegebenen Ziele an kompakten Metallen und Legierungen durchgeführt, d. h. die Katalysatoren lagen in Form von geglühten Blechen oder Drähten, aber nicht in Form disperser Pulver vor.

Um nun den Einfluß geänderter Elektronenkonzentration bzw. Elektronenbindung auf die Katalyse festzustellen, sind bisher hauptsächlich Untersuchungen in drei verschiedenen Richtungen unternommen worden:

1. An Legierungen mit sogenannten Überstrukturphasen [3].
2. An Legierungen von Metallen mit Lücken in den *d*-Niveaus bzw. *d*-Bändern, d. h. von Nickel, Palladium und Platin einerseits, mit Metallen, die keine *d*-Lücken besitzen, also mit Kupfer, Silber und Gold andererseits [4].
3. Ferner liegen Messungen von SCHWAB an Legierungen mit HUME—ROTHERY-Phasen vor, bei denen sich ebenfalls die Elektronenkonzentration mit der Zusammensetzung ändert [5].

In kurzer Zusammenfassung sind folgende Ergebnisse von uns und anderen Autoren erhalten worden:

1. Legierungen mit Überstrukturen

Bei einer Reihe von metallischen Mischkatalysatoren hängt der Elektronenbindungszustand davon ab, ob in diesen Legierungen (ohne Änderung des Mengenverhältnisses der Komponenten) eine statistisch ungeordnete oder eine regelmäßige Atomverteilung vorliegt. Bei regelmäßiger Atomverteilung liegen dann intermetallische Phasen (»Verbindungen«), sogenannte Überstrukturphasen, vor. Solche von uns untersuchten Beispiele sind: Cu_3Au, $CuAu$, — Cu_3Pd, $CuPd$, — Cu_3Pt, $CuPt$. Die statistisch ungeordneten Mischkristalle und die geordneten Überstrukturphasen unterscheiden sich nicht nur im Ordnungszustand der Gitterbausteine, sondern auch in ihren magnetischen Suszeptibilitäten, im elektrischen Widerstand usw., also eindeutig in der Zahl bzw. im Bindungsverhältnis der Elektronen ohne Änderung der Bruttozusammensetzung.

Diese Legierungen katalysieren im ungeordneten und im geordneten Zustand sehr unterschiedlich; dies ist von uns nachgewiesen worden mit folgenden Testreaktionen: Katalyse des Zerfalls von Ameisensäuredampf, der Äthylenhydrierung (in einzelnen Fällen) und der Parawasserstoffumwandlung (Kupfer — Palladium, Kupfer — Platin). In allen Fällen, in denen dieser Effekt beobachtet wurde, liegt er eindeutig in der Richtung, daß die Reaktion an den geordneten Phasen mit kleinerer Aktivierungsenergie verläuft, als an den ungeordneten Phasen. Die Erscheinung ist völlig reproduzierbar und reversibel.

In der Abb. 2 sind mit einem Kreuz die Meßwerte an den Überstrukturphasen mit geordneter Atomverteilung, mit einem Kreis diejenigen an den Legierungen mit statistischer Atomverteilung wiedergegeben. Der Effekt tritt im allgemeinen dann auf, wenn auch die magnetische Suszeptibilität der betreffenden Legierung sich beim Übergang ungeordnet→ geordnet im Sinne einer Abnahme des Paramagnetismus ändert.

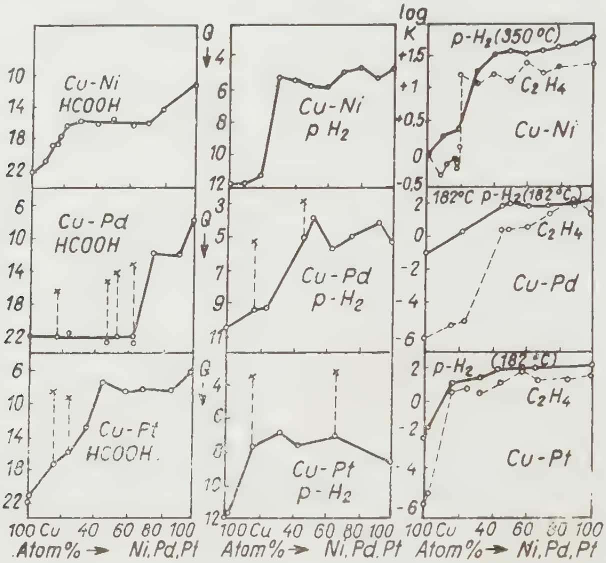


Abb. 2. Katalyse des HCOOH-Zerfalls, der Parawasserstoffumwandlung und der Äthylenhydrierung an Cu—Ni, Cu—Pd und Cu—Pt

2. Legierungen von Ni, Pd, Pt mit Cu (bzw. Ag oder Au)

Die zweite Methode, die Elektronenkonzentration in Metallen zu verändern, war die, daß zu Metallen der 8. Gruppe, also Nickel, Palladium oder Platin Kupfer oder Silber oder Gold zulegiert wurden. Man muß annehmen, daß dadurch, entsprechend dem Kupfer- oder Silbergehalt, die *d*-Lücken mehr oder weniger aufgefüllt werden. In dieser Hinsicht sind folgende Beispiele untersucht worden: Cu — Ni; Cu — Pd; Cu — Pt mit den Testreaktionen des Ameisensäuredampfzerfalles, der Äthylenhydrierung und der Parawasserstoffumwandlung

(s. Abb. 2). An der Legierungsreihe Ag — Pd ist bisher nur der HCOOH-Zerfall untersucht worden (vorläufige Werte in Abb. 3).

Es handelt sich also bei allen drei Reaktionen um solche, an denen Wasserstoff beteiligt ist. Bei der Äthylenhydrierung bzw. der Parawasserstoffumwandlung muß die Wasserstoffmolekel durch den Katalysator aktiviert werden, während bei der HCOOH-Spaltung nach : $HCOOH \rightarrow H_2 + CO_2$ H-Atome der HCOOH-Molekeln so aktiviert und dadurch gelockert werden, daß sie sich in Form von H_2 abspalten.

Aus diesen Gründen ist ein in großen Zügen ähnliches Verhalten der Katalysatoren gegenüber den drei Substraten zu erwarten. Im speziellen ist allerdings vorauszusehen, daß die Wirksamkeit der Katalysatoren gegenüber der Parawasserstoffumwandlung als der einfachsten Reaktion, bei der nur die Wasserstoffmolekel anwesend ist, am typischsten sein wird.

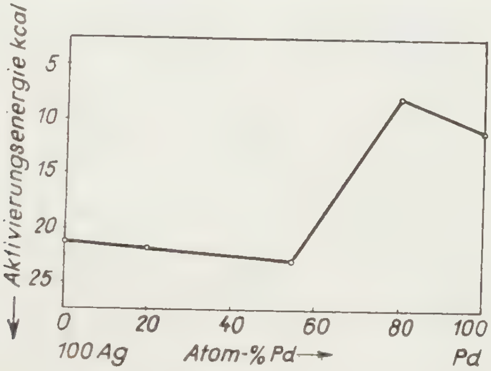


Abb. 3. Katalyse des HCOOH-Zerfalls an Ag—Pd (Aktivierungsenergie)

Es ist ferner zu erwarten, daß die gleichen Katalysatoren sich in bezug auf die Hydrierungsreaktion und die Parawasserstoffumwandlung recht ähnlich verhalten werden, während ihr Verhalten gegenüber der HCOOH-Spaltung wegen des andersartigen Reaktionsmechanismus schon mehr davon abweichen kann.

Eine Zusammenstellung der charakteristischen experimentellen Ergebnisse an den Metallen Ni, Pd, Pt, Cu und den Legierungen Cu—Ni, Cu—Pd und Cu—Pt ist in Abb. 2 wiedergegeben, die ersten Ergebnisse der Untersuchung des HCOOH-Zerfalls an Ag—Pd-Legierungen sind in Abb. 3 dargestellt.

Aus den experimentellen Ergebnissen seien folgende Tatsachen zusammenfassend hervorgehoben, für die eine theoretische Deutung bzw. ein Weg zum Verständnis gefunden werden muß :

1. Die Metalle Nickel, Palladium und Platin sind sowohl in bezug auf ihre Aktivität als auch ihre Aktivierungsenergie sehr erheblich wirksamer als Kupfer

oder Silber. Das entspricht der üblichen Erfahrung hinsichtlich der besonders hohen Hydrierungsaktivität gerade dieser Metalle.

2. Durch Zulegieren von Kupfer bzw. von Silber wird die Aktivität vermindert bzw. die Aktivierungsenergie erhöht.

3. Es ist charakteristisch, daß diese Veränderung der katalytischen Eigenschaften bei steigendem Cu- (bzw. Ag-) Zusatz nicht allmählich und kontinuierlich erfolgt, sondern mehr oder weniger sprunghaft. Man kann also im allgemeinen Übersichtsbild der katalytischen Wirksamkeit dieser Legierungen generell unterscheiden:

a) die gut wirksamen Katalysatoren mit Aktivitäten bzw. Aktivierungsenergien, die denen des betr. Metalles der 8. Gruppe (Ni, Pd, Pt) entsprechen.

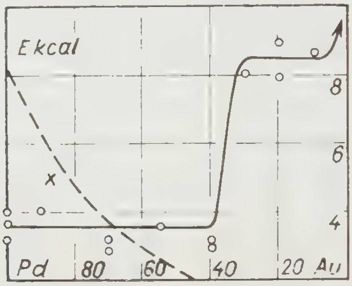


Abb. 4. Parawasserstoffumwandlung an Pd—Au nach Couper und Eley. Gestrichelte Kurve: Magnetische Susceptibilität der Legierungen

b) die weniger wirksamen Katalysatoren mit Aktivitäten, bzw. Aktivierungsenergien, die denen der Metalle der 1. Nebengruppe (Cu, Ag) entsprechen. Entweder dominieren also Ni, Pd oder Pt, oder aber Cu bzw. Ag.

4. Von Interesse ist der Vergleich der Wirksamkeit der Legierungen gegenüber den verschiedenen Substraten. Es ist besonders hervorzuheben, daß der dominierende Einfluß des Nickels, Palladiums und Platins gegenüber der Äthylenhydrierung und der Parawasserstoffumwandlung jeweils gleich weit reicht, wie es aus der Abb. 2 deutlich hervorgeht. Bei der Parawasserstoffumwandlung besteht nun der Einfluß des Katalysators zweifellos darin, daß die Bindung der beiden H-Atome der adsorbierten H_2-Molekel so weit gelockert wird, daß ein Umklappen des Spins erfolgen kann. Aus dem übereinstimmenden Verhalten dieser drei Katalysatorreihen gegenüber den Substraten Parawasserstoff und Äthylen + Wasserstoff kann geschlossen werden, daß auch bei der Äthylenhydrierung durch diese Katalysatoren im wesentlichen die Wasserstoffmolekel aktiviert wird.

5. Die Reichweite des dominierenden Einflusses ist bei den drei Metallen Ni, Pd und Pt verschieden. Es fällt auf, daß gegenüber allen drei Substraten der dominierende Einfluß des Palladiums am wenigsten weit reicht, so sind die Kupfer—Palladiumlegierungen gegenüber der Äthylenhydrierung und der

Parawasserstoffumwandlung nur bis zu einem Gehalt von rund 45 Atom-% »palladiumähnlich«, während die entsprechenden Nickellegierungen bis 20 bzw. 30 Atom-% Ni nickelähnlich sind, die Cu—Pt-Legierungen sind sogar bis 16 Atom-% Pt platinähnlich.

Ganz auf der gleichen Linie liegen die in der Literatur viel zitierten Ergebnisse von Couper und Eley [4] bei der Parawasserstoffumwandlung an Palladium—Gold-Legierungen, die völlig unseren zahlreichen Ergebnissen an anderen Legierungsreihen entsprechen und sie damit prinzipiell stützen und bestätigen (vgl. Abb. 4).

3. Hume—Rothery-*Phasen*

In bezug auf Untersuchungen an Legierungen mit Hume—Rothery-Phasen haben wir selbst keine eigenen Untersuchungen angestellt, ich möchte auf die experimentellen Ergebnisse von **Schwab** und Mitarbeitern an Gold—Cadmium-Legierungen und Kupfer—Zinn-Legierungen hinweisen [5]. Aus den Abbildungen 5 und 6 geht hervor, daß einmal die verschiedenen Phasen, die eine verschiedene Elektronenkonzentration haben, mit verschiedener Aktivierungsenergie katalysieren, und daß auch die Änderung der Elektronenkonzentration in der α-Phase bei Steigung des Prozentgehaltes der 2. Komponente von einer Veränderung der Aktivierungsenergie begleitet ist.

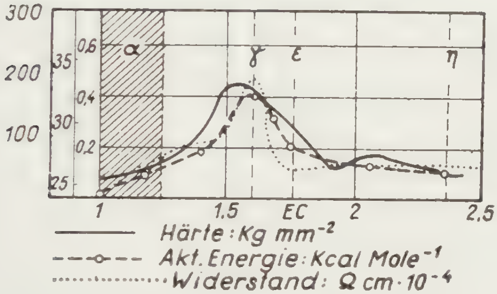


Abb. 5. Kupfer-Zinn—Legierungen (nach Schwab)

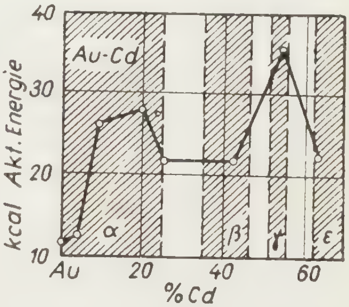


Abb. 6. Gold—Cadmium-Legierungen (nach Schwab)

4. *Deutung der Ergebnisse*

Diese kurz dargestellten experimentellen Ergebnisse lassen sich nun prinzipiell verstehen und deuten auf Grund der Theorie von Dowden [6], die ich in meinen Ausführungen zugrunde legen möchte. Die Theorie Dowdens weist einen möglichen Weg, um die experimentell gefundenen Zusammenhänge wenigstens qualitativ zu verstehen. Ob die Theorie Dowdens die absolut richtige ist, möge dahingestellt bleiben, jedenfalls ist es bei dem heutigen Kenntnisstand möglich, auf Grund dieser Theorie das recht vielfältige Versuchsmaterial, das ich geschildert habe, unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zu deuten und zu verstehen.

Dowden macht drei Grundannahmen.

Die erste Annahme lautet: Die Elektronenanordnung der Oberfläche des festen Metalles unterscheidet sich nicht prinzipiell oder nur wenig von der im Metallinnern.

Die zweite Annahme lautet: Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist die Bildung eines chemisorbierten Komplexes.

Die dritte Annahme lautet: Die Chemisorption des betreffenden Reaktionsteilnehmers erfordert eine Mitwirkung der Elektronen, sie kann in der Bildung eines positiven bzw. negativen Ions oder in der Ausbildung einer kovalenten Bindung bestehen.

Bei den von uns betrachteten Reaktionen, z. B. der Parawasserstoffumwandlung, der katalytischen Hydrierung oder auch der Spaltung des Ameisensäuredampfes an diesen Metallen handelt es sich um Reaktionen, bei denen nach den experimentellen Befunden Suhrmanns [1] und nach Vorstellungen von Schwab [7] der erste Schritt in einem Elektronenübergang von der adsorbierten Molekel zum Metall besteht, wobei entweder das Proton aus dem Wasserstoff oder ein anderes elektronen-ärmeres Produkt entsteht, also im Sinne Dowdens ein positives Ion. Wir brauchen also bei den allgemein gehaltenen Grundbedingungen Dowdens nur diese zu betrachten.

Nach Dowden wird nun der Übergang eines Elektrons vom Substrat in die Metalloberfläche durch folgende drei Faktoren des Elektronenzustandes des Metalles begünstigt:

1. Durch ein großes Elektronenaustrittspotential φ,
2. Durch eine große Dichte der Elektronenterme an der Fermi-Grenze $g(E)$,
3. Durch einen großen und positiven Gradienten der Dichte der Elektronenterme $G(E)$.

Diese Bedingungen seien folgendermaßen erläutert (vgl. Abb. 7):

1. Ein großes Elektronenaustrittspotential φ bedeutet großen Energieaufwand, um ein Elektron abzuspalten. Der inverse Vorgang, die Elektronenaufnahme, muß dann mit großem Energiegewinn ablaufen.
2. Eine große Elektronendichte $g(E)$ an der Fermi-Grenze bedeutet, daß bei dieser Energie E eine große Zahl beschickbarer Energieniveaus vorhanden ist. Es können viele Elektronen aufgenommen werden, ohne daß sich die Energie E dabei stark vergrößert.
3. Ein großer, positiver Wert $G(E) = \frac{dg(E)}{dE}$ bezeichnet schließlich einen starken Anstieg der Energieverteilungskurve und damit eine starke Zunahme der Zahl beschickbarer Energieniveaus.

Wenn man sich bei den Metallen des Periodensystems umsieht, wo diese plausiblen Bedingungen am besten erfüllt sein könnten, so kommt man ganz zwangsläufig auf die sogenannten Übergangsmetalle, d. h. auf jene Metalle, bei denen *d*-Lücken vorhanden sind. Soweit zuverlässige Messungen über das Elektronenaustrittspotential vorhanden sind, weist schon dieses Material auf die Übergangsmetalle hin. Was die Dichte der Elektronenterme an der **Fermi**-Grenze und vor allem den großen und positiven Gradienten dieser Dichte betrifft, so scheint auch dies nach dem allerdings nicht sehr reichhaltigen experimentellen Material ebenfalls bei diesen sogenannten Übergangsmetallen der Fall zu sein.

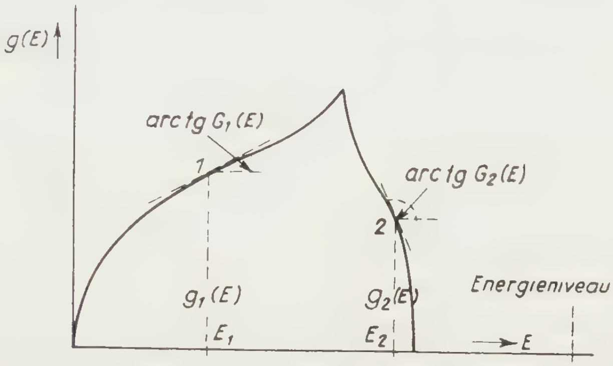


Abb. 7. Schema des Ganges von $g(E)$ und $G(E)$ in Abhängigkeit von E

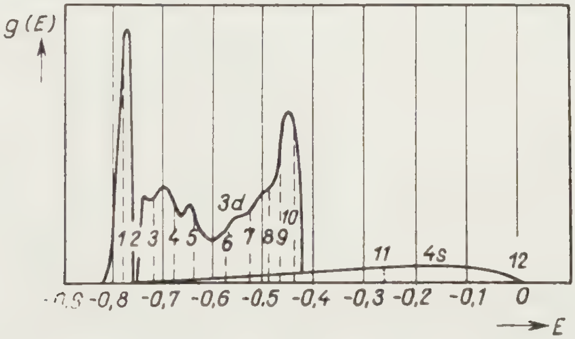


Abb. 8. Elektronentermdichten des Kupfers und der 3*d*-Übergangsmetalle

In der Abb. 8 ist nach den Untersuchungen von **Krutter**, **Farineau** und **Slater** [8] die Elektronendichteverteilung der leichten Übergangsmetalle bis einschließlich des Kupfers dargestellt.

Es ist anzunehmen, aber nicht erwiesen, daß diese Elektronendichteverteilung bei den Elementen der Palladium- und Platin-Gruppe prinzipiell ähnlich verläuft. Auf der Grundlage der geschilderten Theorie läßt sich nun begründen, warum z. B. die Übergangsmetalle besser katalysieren als zum Beispiel Kupfer. Die Elektronentermdichte der 3 *d*-Elektronen ist viel höher als die des 4 *s*-Elektrons, das für das Kupfermetall charakteristisch ist.

Es läßt sich auch folgern, warum von den Metallen der Eisengruppe z. B. Nickel und auch das Kobalt in bezug auf Hydrierung viel besser katalysieren, als die übrigen Übergangsmetalle. Man ersieht ohne weiteres, daß die Elektronentermdichte am Schluß dieser Metallreihe viel größer ist als etwa in der Mitte und daß vor allem der Gradient die größten und positivsten Werte hier aufweist. D. h. also, bildlich gesprochen, daß der Elektronenhunger dieser Metalle am Schluß der Übergangsreihe viel größer ist als der voraufgehenden Metalle. Es ist anzunehmen, daß dies beim Palladium und Platin ganz ähnlich ist. Beim Palladium ist ja schon lange bekannt, daß es große Mengen Wasserstoff in der Weise absorbiert, daß es das Elektron des Wasserstoffs in seine Elektronenbänder und im übrigen das Proton in das Gitter aufnimmt. Der Grund ist sicher nicht in seiner Affinität zum Wasserstoffatom, sondern zum Elektron des Wasserstoffes zu suchen.

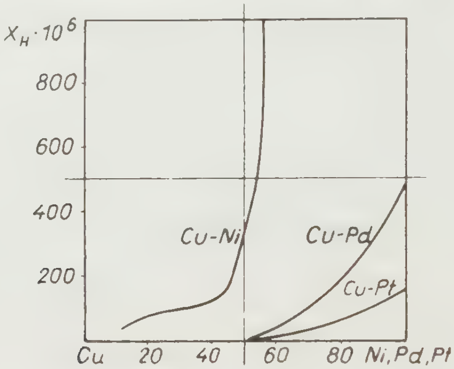


Abb. 9. Magnetische Susceptibilitäten von Cu—Ni, Cu—Pd und Cu—Pt

Für die katalytische Wirksamkeit der Übergangsmetalle ist also nicht allein wichtig, daß *d*-Lücken vorhanden sind, sondern es ist die Eigenart dieser *d*-Lücken außerordentlich entscheidend, es muß eine hohe Elektronentermdichte und ein positiver Gradient vorhanden sein.

Die katalytischen Eigenschaften der Legierungen aus Metallen mit derartigen Lücken in den *d*-Bändern und Kupfer bzw. Silber oder Gold lassen sich nun auch verstehen. Durch Hinzulegieren von Kupfer usw., wird, je nach dem Kupfergehalt, die *d*-Lücke mehr oder weniger aufgefüllt, und es tritt dann die vorhin geschilderte Abnahme der katalytischen Wirksamkeit sehr deutlich, ja sogar recht sprunghaft auf. Daß die *d*-Lücken der betreffenden Übergangsmetalle durch Hinzulegieren von Kupfer usw. aufgefüllt werden, geht auch aus dem starken Abfallen der magnetischen Suszeptibilität, d. h. aus der Abnahme der Paramagnetismus hervor. In manchen Fällen ist, wie aus Abb. 9 hervorgeht, auch eine annähernde Übereinstimmung der Legierungszusammensetzung bei diesem Sprung vorhanden. Eine quantitative Übereinstimmung wurde dagegen meist nicht gefunden und ist auch nicht zu erwarten; der Einfluß der geometrischen Faktoren und des Substrates bedingen eine gewisse Breite in der Zusammensetzung der fraglichen Legierungen. Außerdem ist es nicht sicher, ob die Elektronenverhältnisse im Innern des Metalles völlig mit denen an der Oberfläche übereinstimmten. Die schon vorhin erwähnten experimentellen Ergebnisse von COUPER und ELEY an Palladium—Gold-Legierungen stimmen übrigens mit unseren völlig überein.

Interessant ist, daß Palladium in gewisser Beziehung eine Sonderstellung einnimmt, wie auch die Abb. 2 ohne weiteres ergibt. Unsere Ergebnisse und auch die von COUPER und ELEY zeigen, daß die Wirksamkeit des Palladiums durch relativ geringere Mengen von Kupfer, Silber oder Gold verringert wird, als die des Nickels oder Platins. Es liegt nahe zu vermuten, daß dies die gleichen Ursachen haben kann wie die Tatsache, daß Palladium auch wesentlich mehr Wasserstoff löst als Nickel oder Platin. Das würde bedeuten, daß Palladium die größte Tendenz zur Auffüllung seiner *d*-Lücken hat. Nun sind die Werte für die Elektronentermdichten bei den Übergangsmetallen mit 4 *d*-Lücken und 5 *d*-Lücken nicht bekannt, und wir wissen nicht, ob sich hierin diese besonders große Tendenz des Palladiums zur Auffüllung der *d*-Lücken widerspiegelt. Das freie Palladiumatom hat aber offenbar eine größere Tendenz zur Auffüllung des *d*-Niveaus als Nickel oder Platin, wie die in jeder Elektronentabelle zu findenden spektroskopischen Zustände,

$$\begin{aligned} \mathrm{Ni} &: 3d^8 4S^2 \\ \mathrm{Pd} &: 4d^{10} 5S^0 \\ \mathrm{Pt} &: 5d^9 6S^1 \end{aligned}$$

andeuten. Es wäre immerhin möglich, daß diese Tendenz auch im kompakten Metall in bezug auf das *d*-Band vorhanden ist. (Dies soll aber nur mit allem Vorbehalt behauptet werden.)

Auf Grund der Elektronentheorie der Metalle kann man nun auch die von uns seit langem beobachteten Änderungen der katalytischen Wirksamkeit der Legierungen mit Überstrukturen bei der Umwandlung eines statistisch ungeordneten in einen geordneten Zustand deuten. Da das Auftreten der Überstrukturphasen mit beträchtlichen Umwandlungen innerhalb des Gitters, manchmals sogar mit dem Auftreten eines neuen Gittertyps verbunden ist, liegt es nahe, bei den besser bekannten Gitterumwandlungen in den HUME—ROTHERY-Legierungen Parallelen zu suchen.

Gemäß der Bänder-Theorie nach JONES [9] nimmt ein Metall oder eine Legierung die Struktur ein, die die niedrigste freie Energie besitzt. Da die

Valenzelektronen einen Hauptanteil jener Energie ausmachen, wird diejenige Struktur bevorzugt, die einer gegebenen Zahl Valenzelektronen die niedrigste Energie bietet.

So wird eine Phase (α) einer Legierung dann instabil, wenn die Elektronenkonzentration den steilen Abfall der Energieverteilungskurve erreicht hat, z. B. bei der Energie E_1 (s. Abb. 10).

Es kann nun eine andere Struktur (β) existieren, deren Energieverteilungskurve hier noch ansteigt und somit die Elektronen bei niedrigerer Energie E_2 aufzunehmen vermag.

Bei der Umwandlung einer ungeordneten Phase in eine geordnete zeigt das äußere Erscheinungsbild durchaus ähnliche Merkmale, nämlich eine Veränderung der Lage der Atome im Gitter, bei der das System Energie abgibt.

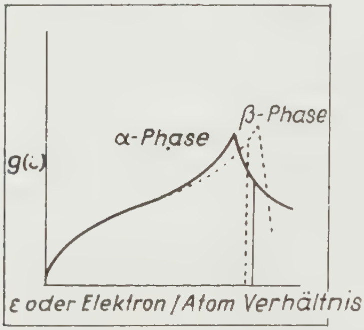


Abb. 10. Elektronentermdichten in HUME—ROTHERY-Legierungen

Die Vermutung liegt nahe, daß der Umwandlung eine analoge Veränderung der Energieverteilung wie bei der $\alpha \rightarrow \beta$-Umwandlung zu Grunde liegt. Dies entspricht etwa der Ansicht von PAULING und EWING [10,] wonach in der geordneten Phase von β-Legierungen eine Verschiebung der Energieniveaus zu geringeren E-Werten vorliegt.

Falls also eine Überstrukturphase möglich ist, wird dann bei der konstanten Elektronenkonzentration die abfallende kleinere Energieverteilung des ungeordneten Zustandes in eine ansteigende, größere, des geordneten Zustandes umgewandelt (Abb. 10). Damit zeichnet sich die Überstrukturphase durch eine höhere Elektronentermdichte $g(E)$ und einen positiven Gradienten $G(E)$ aus. Das sind gerade die Faktoren, die eine größere katalytische Wirksamkeit hervorrufen sollten. Tatsächlich haben wir schon seit langem in unseren Messungen die erhöhte katalytische Wirksamkeit insbesondere in energetischer Hinsicht (Erniedrigung der Aktivierungsenergie) der geordneten Phasen beobachtet (s. Abb. 2).

Abschließend sei bemerkt, daß die von SCHWAB [5] schon vor einiger Zeit erfolgte Klärung des Zusammenhanges der Elektronenkonzentration mit der

Aktivierungsenergie der HCOOH-Spaltung an **Hume—Rothery**-Legierungen durchaus in der gleichen Richtung liegt. Er kam zu dem Schluß, daß die unbesetzten Niveaus der **Brillouin**-Zone die katalytische Reaktion begünstigen, während an Phasen mit dicht besetzten Zonen (γ-Phase) eine hohe Aktivierungsenergie gefunden wurde (vgl. Abb. 5 und 6).

Eine Anwendung der **Pauling**schen Metalltheorie unter Benutzung des % *d*-Charakters, wie ihn **Beeck** [11] und **Schuit** [12] vorschlagen, führt bei unseren Ergebnissen nicht zu einer so weitgehenden Übereinstimmung mit der Theorie, wie sie auf Grund der Bändertheorie und der **Dowden**schen Vorstellung erreicht wird.

Die wesentlichen und charakteristischen Ergebnisse der katalytischen Untersuchungen an Metallen und Legierungen lassen sich also unter den angegebenen, einschränkenden Voraussetzungen auf Grund der bisher vorhandenen Erkenntnisse über den Elektronenaufbau der betreffenden Metalle erklären und verstehen. Dadurch werden ganz zweifellos auch weitere Untersuchungen gefördert und befruchtet.

II. Untersuchungen an Halbleiteroxyden

Bei Oxyden, speziell bei den Halbleitern, lassen sich der Bindungszustand und die Konzentration der Elektronen verändern, indem man sogenannte Fehlordnungszustände im Gitter durch Zusätze von Fremdoxyden erzeugt bzw. den in diesen Oxyden an sich schon vorhandenen Fehlordungszustand durch Zusätze verändert. **Wagner**, **Hauffe** [13] und andere haben insbesondere durch Leitfähigkeitsmessungen diese Fehlordnungszustände und auch die Einflüsse von zugesetzten Oxyden untersucht. Im wesentlichen sind drei Typen von Halbleitern mit Fehlordnung auf Grund des Studiums ihrer Eigenschaften zu unterscheiden:

a) die Überschußhalbleiter (»*n*-Leiter«), bei denen eine gewisse Konzentration an quasi frei beweglichen Elektronen anzunehmen ist;
b) die Defekt-Halbleiter (»*p*-Leiter«), bei denen Elektronendefektstellen (sogenannte »Elektronen-Löcher«) anzunehmen sind;
c) die Eigenhalbleiter.

Durch Zusatz geringer Mengen geeigneter Oxyde zu solchen Halbleitern lassen sich nun die elektronischen Verhältnisse des Grundoxydes verändern, z. B. läßt sich der Überschuß an quasi freien Elektronen erhöhen oder erniedrigen bzw. entsprechend auch die Zahl der Elektronendefektstellen.

Es gibt nun einige Hinweise dafür, daß solche Veränderungen, wie es zu erwarten ist, sich auch katalytisch sehr stark auswirken [14]. Die bisher gefundenen Beziehungen sind aber noch keineswegs eindeutig und ohne weiteres verständlich. Das liegt weniger daran, daß die elektronischen Verhältnisse im Festkörper, d. h. im Katalysator, nicht genau genug bekannt sind, dies ist vielmehr bei den bisher untersuchten Oxydsystemen viel besser der Fall als bei manchen der im vorigen Abschnitt beschriebenen Legierungen. Die Ursache für die noch zum Teil unerwarteten Ergebnisse, z. B. von HAUFFE, GLANG und ENGELL und zum Teil auch von SCHWAB und BLOCK liegt vielmehr darin, daß die Kinetik der katalysierten Reaktion, insbesondere der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, oft nicht mit völliger Sicherheit bekannt ist. Klare und recht einfache Beziehungen zwischen Veränderung der Elektronenkonzentration in Festkörpern (Halbleitern) und ihren katalytischen Eigenschaften konnten von uns bei der Untersuchung des Oxydsystems Cadmiumoxyd/Eisenoxyd als Oxydationskatalysator gegenüber der Kohlenoxydation aufgefunden werden [15].

CdO ist ein Überschußleiter, Fe_2O_3 mit großer Wahrscheinlichkeit ein Eigenhalbleiter.

Es wurden sowohl die Mischoxyde, einerseits von CdO mit sehr geringem Fe_2O_3-Zusatz, andererseits von Fe_2O_3 mit sehr geringem CdO-Zusatz und auch die Mischungen über das ganze System zwischen CdO und Fe_2O_3 hergestellt und untersucht. Zur Charakterisierung der Oxyde und der Mischungen wurden Leitfähigkeitsmessungen, Röntgenstrukturuntersuchungen und Messungen der absoluten Oberflächengröße durchgeführt.

Wenn in das Gitter des Überschußleiters CdO geringe Mengen Fe_2O_3 eingebaut werden, so müßte nach der begründeten Aussage der Fehlordnungstheorie der Überschuß an quasi freien Elektronen erhöht werden und damit auch die Leitfähigkeit steigen. Unsere Leitfähigkeitsmessungen konnten dies an sich nicht bestätigen. Allerdings ist die Eigenleitfähigkeit des CdO schon wesentlich höher als bei den üblichen halbleitenden Oxyden, und schon HAUFFE und PETERS [16] erhielten bei der Zumischung von Bi_2O_3 zu CdO ein ähnliches Ergebnis, d. h. keinen weiteren Anstieg der Leitfähigkeit. Es muß angenommen werden, daß durch die Zumischung von Fe_2O_3 zwar die Zahl der quasi freien Elektronen tatsächlich zunimmt, daß jedoch gleichzeitig ihre Beweglichkeit insgesamt gesehen wieder verringert wird, wodurch die an sich zu erwartende Leitfähigkeitserhöhung nicht zu beobachten ist.

Werden in Fe_2O_3 geringe Mengen CdO eingebaut, so wird die Zahl der Defektstellen des Eigenhalbleiters Fe_2O_3 erhöht. Es muß also eine Leitfähigkeitserhöhung eintreten, die tatsächlich von uns auch beobachtet worden ist.

Die Röntgenstrukturuntersuchungen (Präzisionsaufnahmen nach STRAUMANIS) ergaben, daß bei geringen Zumischungen von Fe_2O_3 das kubische CdO-Gitter ohne Veränderung der Gitterkonstanten erhalten bleibt, umgekehrt bleibt ebenfalls das Gitter des rhomboedrischen α-Fe_2O_3 bei Einbau geringer CdO-Mengen ohne Änderung der Gitterkonstanten erhalten. Zwischen 5—95 Mol-% Fe_2O_3 liegt ein Cadmium—Eisen-Spinell vor ($CdFe_2O_4$) ; selbstverständlich enthalten die Präparate entsprechend dem Mischungsverhältnis außerdem die jeweils überschüssige Komponente. Die Oberflächenbestimmungen ergaben

Werte zwischen 4 und 8 m^2/g, ansteigend vom CdO zum Fe_2O_3. Die geringen Zuschläge in der Nähe der reinen Oxyde oder das Auftreten von Spinell-Phasen machen sich in der Oberflächenentwicklung nicht besonders bemerkbar, so daß Besonderheiten in der Oberflächenentwicklung, die sich etwa katalytisch hätten auswirken können, nicht vorhanden waren.

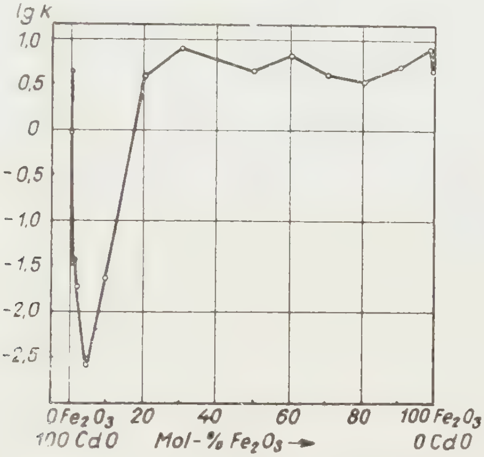


Abb. 11. CO-Oxydation an CdO-Fe_2O_3-Katalysatoren (log *k*)

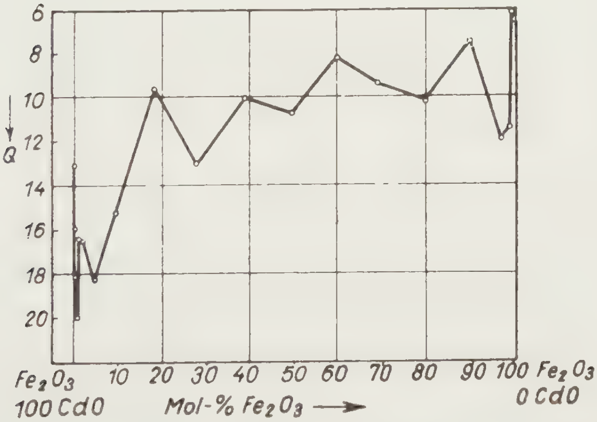


Abb. 12. CO-Oxydation an CdO-Fe_2O_3-Katalysatoren (Aktivierungsenergie)

In Abb. 11 sind die Aktivitäten der katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds und in Abb. 12 die Aktivierungsenergie dieser Reaktion wiedergegeben.

Es zeigt sich in völlig klarer Weise der Einfluß der Veränderung der Elektronenverhältnisse auf die katalytischen Eigenschaften. Die katalytische Aktivität des Cadmiumoxyds wird durch Einbau von geringen Mengen Eisenoxyd außerordentlich verringert, gleichzeitig steigt die Aktivierungsenergie von 13,2 kcal auf 20 kcal. Das bedeutet, daß sich die Katalysatoren auch qualitativ verschlechtert haben. Umgekehrt wird die katalytische Wirksamkeit des Eisenoxyds durch geringe CdO-Zuschläge außerordentlich erhöht; die Aktivität steigt beträchtlich und die Aktivierungsenergie wird von 15,4 kcal auf 6,3 kcal erniedrigt. Von allen Effekten, die nur durch Einbau von wenig Promillen oder Prozenten des anderen Partners bewirkt werden, ist das katalytische Verhalten der Mischoxyde mit 20—95% Fe_2O_3 zu trennen: Hier liegt ein Cadmium/Eisen-Spinell von offenbar guten katalytischen Eigenschaften vor, die aber vom Mischungsverhältnis bemerkenswert unabhängig sind.

Für die Erscheinung der starken Veränderung der katalytischen Eigenschaften bei Veränderung des Fehlordnungsgrades wird von uns folgende Deutung vorgeschlagen:

Es ist anzunehmen, daß die CO-Molekel als Elektronendonator wirkt, sie wird im ersten Reaktionsschritt am Katalysator adsorbiert, wobei Elektronen dieser Molekel mehr oder weniger an den Elektronen des Katalysators anteilig werden; schematisch kann vielleicht angenommen werden, daß sich dabei ein loser Anlagerungskomplex bildet, wie ihn Gleichung (1) symbolisch wiedergibt:

$$\text{Kat}^{\oplus}_{\oplus} + \text{CO}_{(\text{gasf.})} \rightarrow {}^{-}(\text{Kat}^{\bigcirc}_{\bigcirc}\,\text{CO})^{+} \tag{1}$$

Das Zeichen $\text{Kat}^{\oplus}_{\oplus}$ soll eine Stelle des Katalysators mit Defektstellen bzw. Elektronenunterschuß bedeuten, das Zeichen $^{\bigcirc}_{\bigcirc}$ ausgefüllte Defektstellen. Dieses so unter Abgabe bzw. Lockerung seiner Elektronen adsorbierte CO könnte nun nach verschiedenen Mechanismen weiterreagieren. Es könnte nach Gleichung (2) mit einem Sauerstoffion des Gitters reagieren unter Bildung von CO_2:

$$^{-}(\text{Kat}^{\bigcirc}_{\bigcirc}\,\text{CO})^{+} + \text{O}^{2-}_{(\text{Gitter})} \rightarrow \text{Kat}^{\bigcirc}_{\bigcirc} + \text{CO}_2 \tag{2}$$

Zur Regenerierung des Katalysators wird molekularer Sauerstoff als O^{2-} wieder in das Gitter eingebaut und der Katalysator in seinem ursprünglichen Elektronenzustand wieder hergestellt (Gleichung (3)).

$$\text{Kat}^{\bigcirc}_{\bigcirc} + 1/2\ \text{O}_2 \rightarrow \text{Kat}^{\oplus}_{\oplus} + \text{O}^{2-}_{(\text{Gitter})} \tag{3}$$

Es ist aber vielfach erwiesen, auch durch eigene Versuche, daß der als O^{2-} im Gitter gebundene Sauerstoff außerordentlich viel langsamer bzw. gar nicht in Reaktion tritt im Vergleich zu Sauerstoff, der an der Gitteroberfläche adsorbiert ist. Daher ist es wahrscheinlicher, daß das nach Reaktion (1) aktivierte CO mit adsorbiertem Sauerstoff, etwa nach folgenden Schema, unter Regenerierung des Katalysators weiterreagiert:

$$-(\text{Kat}^{\bigcirc}_{\bigcirc}\,\text{CO})^{+} + 1/2\ \text{O}_{2(\text{ads})} \rightarrow \text{Kat}^{\oplus}_{\oplus} + \text{CO}_2 \tag{2a}$$

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt müßte verständlicherweise auf alle Fälle durch die Gleichung (1) beschrieben sein. Es ist nun leicht verständlich, weshalb eine Erhöhung der Zahl der Elektronendefektstellen des Fe_2O_3 durch Zusatz von CdO die katalytischen Eigenschaften außerordentlich verbessert, denn die Reaktion (1) wird um so stärker begünstigt, je größer das Elektronendefizit im Katalysator ist. Umgekehrt ist es verständlich, daß eine Erhöhung der Zahl der quasi freien Elektronen im CdO durch Zusatz geringer Mengen Fe_2O_3 hemmend auf die Reaktion (1) einwirkt; dementsprechend werden die katalytischen Eigenschaften verschlechtert.

Mit den gesicherten Annahmen, daß CdO ein Elektronenüberschußhalbleiter und Fe_2O_3 ein Eigenhalbleiter sei und mit der sehr wahrscheinlichen Annahme, daß die CO-Molekel im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt als Elektronendonator wirkt, lassen sich also die gefundenen experimentellen Ergebnisse leicht und widerspruchsfrei deuten. Eine Deutung des katalytischen Verhaltens der Spinell-Phase soll an dieser Stelle nicht diskutiert werden.

III. Versuche an anderen Oxydkatalysatoren

Die Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften von Oxyden durch Zuschlag eines zweiten Oxydes kann auch unter dem Gesichtspunkt eines anderen Mechanismus betrachtet werden, nämlich unter dem Gesichtspunkt, daß die Bindungsfestigkeit des einen Oxydes durch Zuschläge verändert werden kann. In bewußter Vereinfachung soll der Mechanismus der katalytischen Oxydation von Kohlenoxyd durch einen Oxydkatalysator wie Kupferoxyd vorläufig etwa folgendermaßen formuliert werden:

$$\text{Sauerstoffübertragung}\quad CO + 2\,CuO \longrightarrow CO_2 + Cu_2O \qquad (1)$$

$$\text{Regenerierung}\ \left\{\begin{array}{l} Cu_2O + \ 1/2\ O_2 \rightleftharpoons 2\ CuO \qquad (2)\\ \underbrace{Cu_2O + Cr_2O_3}_{Cu_2Cr_2O_4} + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons 2\ CuO + CuO + Cr_2O_3 \qquad (3)\end{array}\right.$$

2 CuO übertragen ein Atom Sauerstoff auf 1 CO. Wichtig für das Zustandekommen der katalytischen Reaktion ist nun, daß CuO aus dem Cu_2O wieder regeneriert wird. Es ist leicht einzusehen, daß für eine optimale katalytische Wirksamkeit eine optimale Lage des Gleichgewichtes (2) erforderlich ist. Ist die Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs im Oxyd auf der rechten Seite der Gleichung (2) zu groß, so wird der Sauerstoff nicht nach Gleichung (1) auf das Substrat übertragen, ist die Bindungsfestigkeit zu gering, so wird das katalytisch wirksame Oxyd nach Gleichung (2) nicht regeneriert.

Das schon recht wirksame CuO besitzt offenbar auch noch nicht die günstigste Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs, der Sauerstoff ist etwas zu fest gebunden. SCHENCK [17] und Mitarbeiter haben experimentell bewiesen, daß die Sauerstofftension von CuO durch Zuschlag von Cr_2O_3 bedeutend erhöht wird, wie es der Gleichung (3), von rechts nach links gesehen, entspricht. Dementsprechend wirken Zuschläge wie Chromoxyd außerordentlich verstärkend auf die Wirkung des Kupferoxyds als Oxydationskatalysator, da nach Gleichung (3) durch einen solchen Zuschlag das Gleichgewicht infolge Bildung von Kupfer(I)-chromit nach links verschoben wird, unter gleichzeitiger entsprechender Lockerung des Sauerstoffs. Schon vor einigen Jahren sind diese Katalysatoren genau untersucht und folgende Ergebnisse erzielt worden [18]:

Cr_2O_3, das, wie erwähnt, die Sauerstofftension des Kupferoxyds erhöht, verstärkt auch dessen katalytische Eigenschaften außerordentlich (vgl. Abb. 13). Al_2O_3, das die Sauerstofftension nicht erhöht, bewirkt keine qualitative Verbesserung der katalytischen Eigenschaften. Ein Zuschlag von Al_2O_3 zu CeO_2 erhöht nach SCHENCK [19] die Sauerstofftension des CeO_2 beträchtlich, da Ce_2O_3 mit Al_2O_3 Mischkristalle bildet. Dementsprechend fanden wir in diesem System wiederum eine starke Verbesserung der katalytischen Eigenschaften. Hingegen bewirken Zuschläge von Al_2O_3 zu Fe_2O_3 eine Verfestigung des Sauerstoffs, infolgedessen auch eine Verminderung der katalytischen Eigenschaften als Oxydationskatalysator.

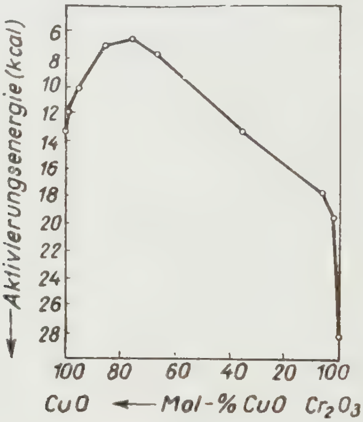


Abb. 13. Aktivierungsenergie der CO-Oxydation an $CuO-Cr_2O_3$

Geht man nun zu einem Oxyd mit sehr geringer Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs über, nämlich zum Silberoxyd, so läßt sich folgendes aussagen: Silberoxyd wird leicht durch Kohlenoxyd reduziert, es wirkt also durchaus nach Gleichung (4) oxydierend. Wegen der geringen Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs wird aber das Silberoxyd nicht nach Gleichung (5) regeneriert, und deswegen wird keine echte Katalyse zustande kommen. Hier wäre es also nötig, die Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs zu erhöhen, und das läßt sich ebenfalls durch Chromoxyd erreichen, da nun das Silberoxyd in Form von

Silberchromit stabilisiert wird.

Sauerstoffübertragung $CO + Ag_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,Ag$ (4)

Regenerierung $\left\{ \begin{array}{l} 2\ Ag + 1/2\ O_2 \rightleftarrows Ag_2O \\ 2\ Ag + Cr_2O_3 + 1/2\ O_2 \rightleftharpoons Ag_2Cr_2O_4 \end{array} \right.$ (5) (6)

SCHENCK [20] hat erstmalig nachgewiesen, daß Mischungen von Silberpulver und Chromoxyd nach Gleichung (6) bei höherer Temperatur glatt molekularen Sauerstoff unter Bildung von Silberchromit aufnehmen. Schlägt man also zu Silberoxyd oder zu Silberpulver Chromoxyd zu, so ist nunmehr eine außerordentliche Steigerung der katalytischen Eigenschaften zu erwarten, und dies konnte tatsächlich nachgewiesen werden [21].

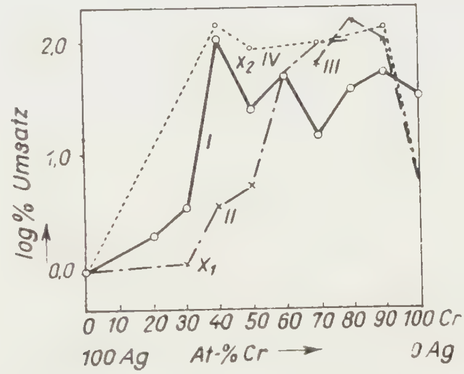


Abb. 14. CO-Oxydation an Ag-Cr-Oxydkatalysatoren (log *k*)

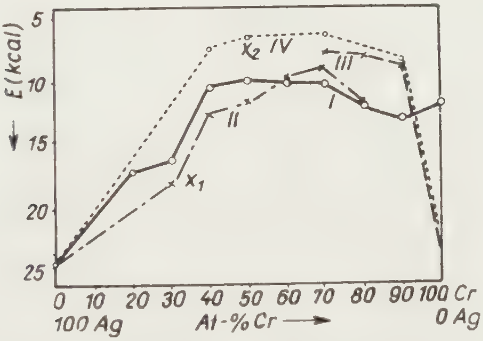


Abb. 15. CO-Oxydation an Ag-Cr-Oxydkatalysatoren (Aktivierungsenergie)

Die Herstellung der Katalysatoren geschah auf verschiedene Weise. Einmal wurden die Hydroxyde des Chroms und des Silbers gemeinsam durch Tetramethylammoniumhydroxyd gefällt. Dieses Fällungsmittel wurde gewählt, da die Hydroxyde mit Ammoniak nicht gemeinsam fällbar sind und andererseits keine nicht flüchtigen Komponenten, wie z. B. Natrium aus Natriumhydroxyd, eingeführt werden sollten. Die Hydroxyde wurden anschließend bei 580° C verglüht, allerdings resultiert dabei beim reinen $Cr(OH)_3$ kein definiertes Cr_2O_3, sondern ein Oxyd höherer Oxydationsstufe, also mit einem Gehalt an aktivem Sauerstoff. Daher sind auf Kurve I der Abb. 14 und 15 die Werte dieses Cr_2O_3 nicht von besonderem Gewicht. Weitere Katalysatoren wurden durch Glühen von feinstem Silberpulver mit Chromoxyd im Sauerstoffstrom bei 580° C und 800° C dargestellt (Kurve II und III), wobei die Mischungen im Sinne der Gleichung (6) (siehe Seite 191), entsprechend den Befunden Schencks, Sauerstoff unter Chromitbildung aufnehmen.

In Abbildung 14 und 15 sind die Versuchsergebnisse wiedergegeben, und zwar in Abb. 14 der Gang der Aktivität und in Abb. 15 die Änderung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die verschiedenen Kurven der Abbildungen beziehen sich auf die erwähnten verschiedenen Darstellungsarten.

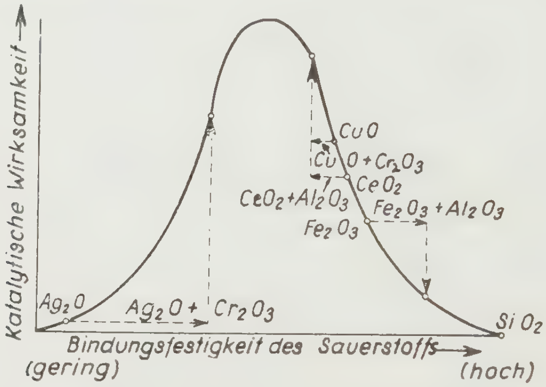


Abb. 16. Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs und katalytische Wirksamkeit (Schema)

Aus den Kurven geht hervor, daß das Silber an sich inaktiv ist, auch das Chromoxyd hat, wenn es keinen Sauerstoffüberschuß enthält, eine nur sehr geringe Aktivität und entsprechend hohe Aktivierungsenergie. Außerordentlich auffällig ist nun die überaus starke Wirksamkeit der Mischungen; diese Erhöhung steht in voller Übereinstimmung mit der dargelegten Arbeitshypothese.

Das folgende, ganz qualitativ zu wertende Schema soll alle unsere bisherigen Versuche in dieser Beziehung zusammenfassen (siehe Abb. 16): Oxyde mit geringer Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs, wie das Silberoxyd, werden katalytisch durch solche Zuschläge verbessert, die die Bindungsfestigkeit erhöhen. Oxyde von höherer Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs, als es den zweifellos vorhandenen, wenn auch noch in quantitativer Beziehung unbekannten optimalen Verhältnissen entspricht, werden durch Zuschläge verbessert, die die Bindungsfestigkeit verringern. Beispiele: Kupferoxyd, Zuschlag: Chromoxyd; Cerdioxyd, Zuschlag: Aluminiumoxyd.

Erhöht man allerdings bei einem Oxyd mit an sich schon hoher Bindungsfestigkeit des Sauerstoffs diese Bindungsfestigkeit weiter, so muß seine katalytische Wirkung geringer werden, dies konnten wir früher schon am bereits erwähnten Beispiel des Eisenoxyds mit Zuschlag von Aluminiumoxyd nachweisen.

In qualitativer Hinsicht hat sich offenbar die primitive Arbeitshypothese, von der wir ausgegangen waren, wohl durchaus bewährt. Es gibt aber viele Gründe, die ich nicht im einzelnen anführen kann, dafür, daß der Mechanismus der Reaktion am Katalysator nicht ganz so einfach ist, wie er in der primitiven Hypothese dargestellt ist, und zweifellos wird das zweiwertige Kupferoxyd nicht zu dem Kupfer (I)-chromit merklich reduziert und dieses wieder reoxydiert, wie es dem makroskopischen Abbau und Aufbau der Phasen entsprechen würde.

Es wird vielmehr entweder so sein, daß der Sauerstoff z. B. im CuO durch die Nachbarschaft der Kraftfelder der Bausteine des Chromoxyds gelockert wird und daß im Laufe des Reaktionsgeschehens nur an der äußersten Oberfläche Lücken im Sauerstoffteilgitter unter gleichzeitiger Umladung des Cu^{2+} auftreten, oder daß CO im Kraftfeld der Cu^{2+}/Cu^{+}-Oberfläche mit adsorbiertem Sauerstoff reagiert. Da selbstverständlich alle Affinitätsfragen letzten Endes Probleme der chemischen Bindung, also der Bindungsverhältnisse der Elektronen sind, werden auch alle Veränderungen von Affinitäten auf Veränderungen der Elektronenverhältnisse durch Zuschläge zurückzuführen sein. In dieser Hinsicht können die Betrachtungen und Ergebnisse dieses Kapitels durchaus dem allgemeinen Gesichtspunkt der Beziehung zwischen dem Bindungszustand der Elektronen und seiner Auswirkung auf katalytische Vorgänge untergeordnet werden. Es erscheint hoffnungsvoll, in dieser Hinsicht eine Synthese der verschiedenen Arbeitshypothesen einerseits bei den Halbleiteroxyden und andererseits bei den Oxydsystemen mit verschiedener Sauerstofftension zu unternehmen, wie es in einem ersten, wenn auch noch unvollständigen Versuch von ENGELL[22] diskutiert worden ist. Im Augenblick erscheint aber die zwar durchaus etwas primitive Hypothese über die Zusammenhänge mit der Sauerstofftension noch so fruchtbar, klar und übersichtlich, daß sie, wenn auch mit der erforderlichen Einschränkung, für weitere Versuche aus Zweckmäßigkeitsgründen als Leitmotiv beibehalten wird.

SCHLUSSBEMERKUNG

Zusammenfassend erlauben die Ergebnisse an Legierungen und an Oxyden heute folgende Aussagen:

1. Ein Zusammenhang zwischen dem Bindungszustand der Elektronen und den katalytischen Eigenschaften ist sowohl bei metallischen Katalysatoren (Legierungen) als auch bei Oxyden experimentell erwiesen.

2. Exaktere Beziehungen können unter der Bedingung aufgestellt werden, daß einerseits die Bindungsverhältnisse der Elektronen in der festen Phase bzw. ihre Veränderung durch Zuschläge bekannt sind und andererseits der Mechanismus der katalysierten Reaktion mit hinreichender Sicherheit formuliert werden kann.

3. Auf Grund der von Dowden entwickelten Vorstellungen konnten die experimentellen Ergebnisse an Metallen und Legierungen im Zusammenhang mit den Bindungsverhältnissen der Elektronen befriedigend gedeutet werden. Sowohl die Ergebnisse an den Übergangsmetallen und ihren Legierungen, als auch die Ergebnisse an den Überstrukturphasen lassen sich auf die Elektronenbindungsverhältnisse im Sinne des Bändermodells zurückführen. Bei geeigneten Oxydsystemen sind Elektronenverhältnisse ebenfalls so weit bekannt, daß in günstigen Fällen Beziehungen zu den katalytischen Eigenschaften wenigstens dem Vorzeichen nach richtig gefunden werden konnten.

Die geschilderten Versuche sind Modellversuche. Wir müssen bis heute noch zufrieden sein, wenn es uns gelingt, experimentelle Beobachtungen an solchen Modellversuchen qualitativ zu verstehen und zu deuten. Es wird noch viel experimenteller Arbeit bedürfen, um so viel experimentelles Material aus den verschiedensten Stoffgebieten zu besitzen, daß wir zu Erkenntnissen kommen, die sich nicht nur auf bestimmte Systeme beziehen, sondern die allgemeiner gültig sind. Schließlich haben ja alle diese Untersuchungen das große Ziel, auch für technisch wichtige Reaktionen geeignete Katalysatoren auffinden zu können. Ich bin zwar überzeugt, daß dies der chemischen Wiesenschaft in weiterer Zukunft gelingen wird, aber ich bin kritisch genug, festzustellen, daß wir von diesem Ziel noch sehr weit entfernt sind. Der experimentellen Arbeit sind also noch sehr weite Gebiete offen: wir haben die begründete Hoffnung, daß auch die theoretischen Kenntnisse über die Elektronenbindungsverhältnisse in festen Stoffen und die Kenntnisse über den speziellen Mechanismus katalytischer Reaktionen gleichzeitig zunehmen. Dann wird durch eine Synthese aus experimenteller Forschungsarbeit des Chemikers und theoretischen Fortschritten des Physikers eine quantitative Theorie möglich werden.

LITERATUR

1. R. Suhrmann; Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 351 (1952).
2. 1. Veröffentlichung: G. Rienäcker. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 487 (1934); Z. anorg. allg. Chem. **227**, 353 (1936).
3. Katalytische Eigenschaften von Überstrukturphasen:
   a) Cu—Au; G. Rienäcker: Z. anorg. allg. Chem. **227**, 353 (1936);
   A. Schneider: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 727 (1939); **46**, 321 (1940).
   b) Cu—Pd; G. Rienäcker, G. Wessing u. G. Trautmann: Z. anorg. allg. Chem. **236**, 252 (1938);
   G. Vormum: Dissertation, Rostock 1953;
   G. Rienäcker u. G. Vormum: unveröffentlicht;
   A. Schneider: l. c.
   c) Cu—Pt; G. Rienäcker u. H. Hildebrandt: Z. anorg. allg. Chem. **248**, 52 (1941);
   G. Rienäcker, E. Müller, u. R. Burmann: Z. anorg. allg. Chem. **251**, 55 (1943);
   G. Rienäcker u. B. Sarry: Z. anorg. allg. Chem. **257**, 41 (1948).
4. Katalytischer Zerfall des HCOOH-Dampfes an:
   a) Cu—Ni; G. Rienäcker u. H. Bade: Z. anorg. allg. Chem. **248**, 45 (1941).
   b) Cu—Pd; G. Rienäcker, G. Wessing u. G. Trautmann: Z. anorg. allg. Chem. **236**, 252 (1938).
   c) Cu—Pt; G. Rienäcker u. H. Hildebrandt: Z. anorg. allg. Chem. **248**, 52 (1941).
   Katalytische Äthylenhydrierung an:
   a) Cu—Ni; G. Rienäcker u. E. A. Bommer; Z. anorg. allg. Chem. **242**, 302 (1939).
   b) Cu—Pd; G. Rienäcker, E. Müller u. R. Burmann; Z. anorg. allg. Chem. **251**, 55 (1943).
   Katalytische Parawasserstoff-Umwandlung an:
   a) Cu—Ni; Cu—Pd; G. Rienäcker u. G. Vormum: unveröffentlicht;
   G. Vormum: Dissertation, Rostock 1953.
   b) Cu—Pt; G. Rienäcker u. B. Sarry: Z. anorg. allg. Chem. **257**, 41 (1948).
   c) Pd—Au; A. Couper u. D. D. Eley: Discuss. Faraday Soc. **8**, 172 (1950).
5. G. M. Schwab: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53**, 274 (1949).
6. D. H. Dowden: J. chem. Soc. [London] **1950**, 242.
7. G. M. Schwab: Trans. Faraday Soc. **42**, 689 (1948).

8. H. M. **Krutter**: Physic. Rev. **48**, 664 (1935).
J. **Farineau**: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **205**, 365 (1937).
J. C. **Slater**: J. appl. Physics **8**, 385 (1937).
Abb. 8 nach **Seitz**: The Modern Theory of Solids (London) 1940. S. 427.
9. Zitiert aus: W. **Hume—Rothery**: The Structure of Metals and Alloys (London) 1950. S. 22.
10. L. **Pauling** u. F. J. **Ewing**: Rev. mod. Physics **20**, 112 (1948).
11. O. **Beeck**: Discuss. Faraday Soc. **8**, 118 (1950).
12. G. C. A. **Schuit**: Discuss. Faraday Soc. **8**, 205 (1950).
13. Vgl. z. B. K. **Hauffe**: Erg. exakt. Naturwiss. **25**, 265 (1951), dort auch weitere Literatur.
14. C. **Wagner**, K. **Hauffe**: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 172 (1938);
C. **Wagner**: J. chem. Physics **18**, 69 (1950);
M. **Boudart**: J. chem. Physics **18**, 571 (1950);
K. **Hauffe**, R. **Glang** u. H. J. **Engell**: Z. physik. Chem. **201**, 223 (1952);
G. **Parravano**: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1452 (1953);
G. M. **Schwab** u. J. **Block**: Z. physik. Chem. (N. F.) **1**, 42 (1954);
vgl. auch K. **Hauffe**, Angew. Chem. **67**, 189 (1955).
15. G. **Rienäcker** u. E. **Buchholz**: Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
16. K. **Hauffe** u. H. **Peters**: Z. physik. Chem. **201**, 121 (1952).
17. R. **Schenck** u. F. **Kurzen**: Z. anorg. allg. Chem. **235**, 108 (1937);
vergl. auch. L. u. P. **Wöhler**: Z. physik. Chem. **62**, 440 (1908);
R. **Schenck**: Angew. Chem. **49**, 649 (1936).
18. G. **Rienäcker**: Z. anorg. allg. Chem. **258**, 280 (1949).
19. R. **Schenck**: Angew. Chem. **49**, 649 (1936).
20. R. **Schenck**, A. **Bathe**, H. **Keuth**, u. S. **Süss**: Z. anorg. allg. Chem. **249**, 88 (1942).
21. G. **Rienäcker** u. G. **Schneeberg**: Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).
22. H. J. **Engell**: Z. anorg. allg. Chem. **276**, 57 (1954).

ELECTRON BONDS IN SOLID CATALYSTS AND THEIR CONNECTION WITH CATALYTIC PROPERTIES

G. RIENÄCKER

(Institute for Research in Catalysis, of the German Academy of Sciences, Rostock)

Received October 2, 1956

Summary

As a result of investigations carried out with alloys and oxides the following statements are made.

1. The correlation of the nature of electron bonds with catalytic properties was confirmed by data of experiments both with metal catalysts (alloys) and with oxides.

2. Correlations of a more exact nature can be established under the condition that, on one hand, the bond relations of electrons in the solid phase and, respectively, the changes in these relations due to the admixture of additional substances are known, and, on the other hand, the mechanism of the catalysed reaction may be described by equations in a satisfactorily reliable way.

3. On the basis of the presumptions evolved by **Dowden**, the results obtained by experiments with metals and alloys may be interpreted in a satisfactory way, in connection with the conditions of electron bonds. Results observed with intermediate metals and their alloys, further with overstructure phases, can be explained by the conditions of electron bond, on the basis of the band model. In the case of appropriate systems of oxides the conditions of electrons are known to an extent that, under favourable circumstances, their correlation with catalytic properties seem to be real.

ЭЛЕКТРОННАЯ СВЯЗЬ В ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ И ЕЕ ОТНОШЕНИЕ К КАТАЛИТИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

Г. РИНЕКЕР

(Институт АН ГДР, по исследованию катализаторов г. Рошток)

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

В результате исследований, приведенных с помощью катализаторов из сплавов и окисей металлов, были получены следующие результаты:

1. Экспериментально доказано, что имеется соотношение между состоянием связи электронов и каталитическими свойствами как в случае металлических (сплавных), так и в случае окисных катализаторов.

2. Более точные закономерности получаются, если с одной стороны известны условия связи электронов в твердой фазе, т. е. изменения, вызываемые в них добавками, с другой стороны, если механизм катализированной реакции может быть с формулирован уравнениями.

3. Экспериментальные результаты, наиденные в случаях сплавов и металлов, могут быть удовлетворительно истолькованы с помощью соотношеий связи электронов, на основане допущений, выработанных Доуденом. Результаты, полученные автором как в случае переходных металлов и сплавов, так и в случае сверхструктурных фаз, могут быть объяснены отношениями электронной связи, в соответствии слентовой моделью. В случае соответствующих окисных систем электронные соотношения настолько известны, что при благоприятных условиях их связь с каталитическими свойствами — по крайней мере по предварительным признакам, — кажется, соответствует действительности.

Prof. Dr. Günther RIENÄCKER, Berlin N4, Hessische Str. 1—2

SYNTHESE DES ISONICOTINSÄUREHYDRAZIDS

T. Horváth, L. Toldy und L. Vargha

(Forschungsinstitut der Pharmazeutischen Industrie, Budapest)

Eingegangen am 27. Februar 1957*

Die Synthese des Isonicotinsäurehydrazids, dessen starke antituberculotische Wirkung gleichzeitig drei wissenschaftliche Arbeitsgemeinschaften [1] erkannten, geht von der Isonicotinsäure aus. Zu ihrer Darstellung ist die Oxydation der 4-Alkylpyridine eine geeignete Methode. Wir wählten wegen seiner leichten Oxydierbarkeit das 4-Äthylpyridin.

Wibaut und Arens [2] untersuchten die Herstellung des 4-Äthylpyridins. Aus 300 g Pyridin können nach ihrem Verfahren mit Essigsäureanhydrid, Eisessig und aktiviertem Zinkstaub 135—155 g (33—38%) 4-Äthylpyridin hergestellt werden.

Wir stellten im Jahre 1952 fest, daß gegenüber dem Zink andere Metalle eine bessere Ausbeute ergeben. Aluminiumpulver gibt etwas bessere Ausbeuten, aktiviertes Eisenpulver bzw. Eisenfeilspäne verdoppeln sie.**

Die Versuchsbedingungen weichen bei Anwendung von Eisen gewissermaßen von jenen, beim Zink angewandten ab, indem die Reaktionskomponenten (Eisen. Essigsäureanhydrid, Eisessig und Pyridin) längere Zeit im Sieden erhalten werden müssen.

Die verschiedenen Eisensorten ergeben abweichende Ausbeuten an Äthylpyridin. Obwohl die Differenz der Ausbeuten bei verschiedenen Eisensorten viel geringer ist, als jene zwischen Zink und Eisen, kann sie immerhin bis zu 20% betragen. Wenn wir auch gewisse Beobachtungen bezüglich des Zusammenhanges der Ausbeute an 4-Äthylpyridin und der angewandten Eisensorte machen konnten (z. B. ist Schmiedeeisen allgemein vorteilhafter als Gußeisen und das *Ferrum hydrogenio reductum* am wenigsten geeignet) ließ sich kein genauer Zusammenhang zwischen den Analysendaten einzelner Eisensorten und der Ausbeute an 4-Äthylpyridin feststellen. Die Auswahl der verschiedenen Eisensorten erfolgte demnach empirisch.*

---

* Nach der Ankunft vorliegender Arbeit an die Schriftleitung der Zeitschrift Acta Chim. Hung. wurde der Inhalt in der Literatur veröffentlicht [s. G. Wilbert, L. Reich, L. E. Tenenbaum: J. Org. Chem. **22**, 694 (1957)]. Die Ergebnisse genannter Verfasser sind mit unseren Resultaten übereinstimmend.

** Zu unseren Untersuchungen verwendeten wir vornemlich das uns seitens der Grubensprengkapselfabrik (Bányagyutacsgyár) Budapest—Nagytétény zur Verfügung gestellte aktivierte Eisenmahlprodukt von 0,3—0,06 mm Korngröße.

Wir bedienten uns bei der Oxydation des 4-Äthylpyridins zu Isonicotinsäure — außer der bekannten Methode der Oxydation durch Kaliumpermanganat [2] — zweier weiterer Verfahren. Einerseits oxydierten wir mit Natriumhypochlorit in Gegenwart von Kaliumpermanganat und Kupfersulfat [3], andererseits bedienten wir uns der bei den Picolinen bereits angewandten Methode der Oxydation durch Schwefelsäure—Selendioxyd [4]. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen befriedigend. Die Schwefelsäure—Selendioxyd-Methode ist insofern vorteilhafter als das nach Abrauchen der Schwefelsäure zurückbleibende Isonicotinsäuresulfat unmittelbar verestert werden kann.

Von den bekannten Verfahren zur Darstellung des Isonicotinsäureäthylesters [5] fanden wir die für diesen Fall noch nicht angewendete Methode [6] am geeignetsten. Die Herstellung des Hydrazids wurde wie üblich ausgeführt. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Isonicotinsäurehydrazids war um einige Grade höher als in den Literaturangaben [7].

Beschreibung der Versuche**

4-Äthylpyridin

Methode A. In einem mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Einfüllöffnung versehenen 2,5 L Rundkolben wurden 200 g trockenes Pyridin, 800 ml Essigsäureanhydrid und 200 g Eisessig vermischt und 100 g Aluminiumpulver hinzugegeben; dann wurde das Gemisch unter intensivem Rühren im Ölbad auf 130° Innentemperatur erwärmt, worauf eine heftige Reaktion einsetzte. Wird die Reaktion zu heftig, so kann man das Ölbad von Zeit zu Zeit entfernen. Nach dreistündigem Kochen wurde bis 115° Innentemperatur gekühlt und nach Zugabe von 200 ml Eisessig und 107 g Aluminiumpulver unter fortdauerndem intensivem Rühren vier Stunden gekocht. Zu dem durch Ausscheidung von Aluminiumacetat beträchtlich eingedicktem Gemisch wurde 100 ml Eisessig zugegeben und das Kochen weitere vier Stunden fortgesetzt. Nach Entfernung des Ölbades und Absinken der Innentemperatur auf 100° wurde unter Rühren und Abkühlen mit Hilfe fließendes Wassers portionsweise 600 ml Wasser zugegeben. Das mit 40%iger Natronlauge auf Phenolphthalein alkalisierte Reaktionsgemisch wurde danach aus einem 6 L Kolben mit Wasserdampf destilliert. Zwei Liter des Destillates wurden gesammelt, mit Kochsalz gesättigt, die wässerige Phase nach Abtrennung des 4-Äthylpyridins mit 5 × 120 ml Benzol extrahiert und der Extrakt mit dem bereits abgetrennten 4-Äthylpyridin vereinigt. Das hierbei ausscheidende Wasser wurde abgetrennt und die benzolische Lösung mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Mittels einer 25 cm langen Widmer-Kolonne fraktioniert, wurde nach Abdestillieren des Benzols bei 100—130° 13,5 g (I), bei 130—163° 33,4 g (II) Vorlauf und als Hauptfraktion zwischen 163—170° 96,4 g 4-Äthylpyridin gesammelt. Durch weitere Fraktionierung der Vorläufe konnten noch 20 g 4-Äthylpyridin erhalten werden. Gesamtausbeute: 116,4 g, 42,6%.

Methode B. Im obigen Apparat wurden 200 g trockenes Pyridin, 800 ml Essigsäureanhydrid und 200 ml Eisessig vermischt und nach Zugabe von 180 g aktiviertem Eisenmahlgut unter intensivem Rühren am Ölbad zum Sieden erwärmt. Nach einer halben Stunde Siedens zeigte sich bereits Grünfärbung und die Ausscheidung des schwer löslichen Eisenacetates. Nach 2 Stunden Siedens wurde das Ölbad entfernt und weitere 200 ml Eisessig so wie 246 g Eisen zugegeben. Nach 8 Stunden weiteren Kochens wurde wie unter *A* aufgearbeitet. Es ergaben sich folgende Fraktionen:

---

* Nach uns erzielten auch andere Forscher ähnliche Ergebnisse durch Anwendung von Eisen: KÖNIG und FÖLDI durch Anwendung gewöhnlicher Eisenfeilspäne (FÖLDIs Privatmitteilung); Patentanmeldung DDR 9781 verwendet Eisenpulver in Gegenwart von Mercuriacetat; USP 2 712 019 (ohne Angabe der Ausbeute).

** Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

I.

1. 100—130°, 0,91 g; 2. 130—163°, 25,26 g; 3. 163—170°, 187,15 g; 4. Rückstand 6,4 g.

II.

Fraktion I/2 redestilliert:
1. 130—163°, 12,94 g; 2. 163—170°, 11,55 g; 3. Rückstand 0,4 g.

III.

Fraktion II/1 redestilliert:
1. 130—160°, 4,79 g; 2. 160—163°, 2,25 g; 3. 163—165°, 4,5 g; 4. Rückstand 1,3 g.
Gesamtausbeute: I/3, II/2, III/3 = 203,2 g, 74,3%.

Isonicotinsäure

Methode C. 5 g 4-Äthylpyridin, 0,4 g Selendioxyd und 1,52 ml Wasser wurden vermischt und unter Schütteln 48 g konz. Schwefelsäure zugegeben. Der mit absteigendem Kühler und Thermometer versehene Kolben wurde am Babotrichter bis zu 260° Innentemperatur erwärmt, worauf unter Gasentwicklung und Destillation die Oxydation einsetzte. Das abdestillierte Wasser wurde gesammelt, die Innentemperatur innerhalb einer Stunde auf 280° erhöht und so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis das Aufhören der Gasentwicklung und die Menge des abdestillierten Wassers (etwa 8 ml) das Ende der Oxydation anzeigten (etwa 2 Stunden). Der Rückstand wurde in 200 ml Wasser gelöst, filtriert und mit 40%iger Natronlauge auf pH 3,6 eingestellt. Hernach wurde auf 500 ml aufgefüllt, bis zum Sieden erhitzt und mit der siedenden gesättigten Lösung von 5,5 g Cupriacetat versetzt. Das Kupfersalz der Isonicotinsäure schied in Form blaugrüner Kristalle aus. Einige Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt, wurden sie abgesaugt und mit 3 × 20 ml Wasser gewaschen. Das Kupfersalz verlor nach zwölfstündigem Erhitzen auf 120° sein Kristallwasser. Ausbeute 6,6 g, 92%.

$C_{12}H_8N_2O_4Cu$ (307,54). Ber. Cu 20,6. Gef. Cu 20,3%.

5 g des Kupfersalzes wurden in 30 ml Wasser suspendiert und nach Zugabe der Lösung von 1,5 g Natriumhydroxyd in 20 ml Wasser 10 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, mit 3 × 10 ml Wasser gewaschen und mit konzentrierter Salzsäure das pH der Lösung auf 3,6 eingestellt. Beim Stehen kristallisierte die Isonicotinsäure aus. Ausbeute: 3,5 g, 87,5%. Schmp.: 314—315°.

Methode D. Zu dem bei 80° angefertigten Gemisch von 100 g 4-Äthylpyridin und 450 ml Wasser wurden 20 g Kaliumpermanganat, 15 g kristallisiertes Kupfersulfat und 40 g festes Ätznatron gegeben. Bei 80—85° Innentemperatur wurden etwa 2,100 g einer Natriumhypochloritlösung mit 19,3% aktivem Chlorgehalt zugetropft. Das Tempo der Zugabe der Natriumhypochloritlösung wurde der Zersetzungsgeschwindigkeit des Kaliumpermanganates angepaßt, so daß das entstehende Manganat gleich wieder aufoxydiert wurde. Die Temperatur wurde durch Außenkühlung bzw. Erwärmung reguliert. Die Oxydation beanspruchte etwa 2—2,5 Stunden. Nach Ablauf dieser Zeit verschwand die Äthylpyridinphase und das Gemisch roch schwach nach Pyridin. Noch warm abgesaugt, wurden die abfiltrierten Metalloxyde mit 3 × 50 ml siedendem Wasser gewaschen und die Lösung nach Abkühlen mit konz. Salzsäure (etwa 200 ml) auf pH 3,6 eingestellt. Nach einigen Stunden wurde die ausgeschiedene Isonicotinsäure abgesaugt und am Filter mit 6 × 20 ml eiskaltem Wasser gewaschen. Ausbeute: 79,8 g. Schmp.: 306—310°.

Die Mutterlauge wurde nach Zugabe einer Lösung von 37 g kristallwasserhaltigem Kupfersulfat in 200 ml Wasser auf pH 4 eingestellt und auf 50° erwärmt. Das ausgeschiedene Kupfersalz der Isonicotinsäure wurde nach Abkühlen abgesaugt und bei 120° getrocknet. Ausbeute: 20,7 g, aus welchem nach der unter *C* beschriebenen Methode weitere 15,2 g (12,3%) bei 302—308° schmelzende Isonicotinsäure erhalten wurde. Gesamtausbeute: 95 g, 82,3%.

Isonicotinsäureäthylester

Methode E. 200 g Isonicotinsäure wurde mit 500 ml abs. Alkohol übergossen und unter Rühren und Kühlen mit Eiswasser 399 g Chlorsulfonsäure zugetropft (etva 6—8 Stunden). Hernach wurde unter Rückfluß und dauerndem Rühren in einem Wasserbad von 75—85°

erwärmt. Innerhalb 1—2 Stunden entstand unter heftiger Salzsäureentwicklung eine klare Lösung. Sie wurde noch 3 Stunden bei obiger Temperatur, dann 4—5 Stunden bei 95—100° gerührt. Gegen Ende der Erwärmung hörte die Salzsäureentwicklung auf. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch, welches die ausgeschiedenen Kristalle des Sulfates des Isonicotinsäureäthylesters enthielt, in das Gemisch von 2 kg Wasser und $^1/_2$ kg Eis gegossen und durch etwa 360 g kristallwasserfreiem Soda auf Phenolphthalein alkalisiert. Inzwischen wurde nach Bedarf Eis zugegeben um die Temperatur niedrig zu halten. Der Ester wurde mit 5 × 400 ml Kohlenstofftetrachlorid extrahiert und nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 230 g (94%) des bei 4—5 mm Druck zwischen 85—87° siedenden Isonicotinsäureäthylesters erhalten.

Methode F. Das Gemisch von 50 g 4-Äthylpyridin, 1 g Selendioxyd, 11 g Wasser und 344 g konz. Schwefelsäure wurde in einem mit absteigendem Kühler und Thermometer versehenen Kolben am Babotrichter erwärmt. Die durch Gasentwicklung und durch das Destillieren von Wasser angezeigte Oxydation setzte bei einer Temperatur von 275—280° ein. Beim Nachlassen der Gasentwicklung wurde die Innentemperatur allmählich erhöht (bis auf etwa 310°) und gegen das Ende der Oxydation (in etwa 8 Stunden) auf kurze Zeit bis 315—325° gesteigert. Es destillierten ungefähr 80 ml Wasser über. Die beim Abkühlen erhaltene orangefarbene Kristallmasse wurde mit 135 ml abs. Alkohol versetzt und unter Kühlung mit Eiswasser und Schütteln 114 g Chlorsulfonsäure zugetropft. Das Erwärmen wurde unter Rückfluß in einem Bade von 50—60° begonnen. In der ersten Stunde entstand eine homogene Lösung. Danach wurde am Wasserbad von 95—100° 6 Stunden erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgte nach der unter *E* angegebenen Methode. Ausbeute: 58,3 g (bezogen auf Äthylpyridin 84%). Der erhaltene Isonicotinsäureäthylester siedet bei 100 mm Druck zwischen 100—104°.

Isonicotinsäurehydrazid

In einem mit Rückflußkühler, Rührer, Thermometer und Tropftrichter versehenen 0,5 L Kolben wurde zu 153 g 48%igem methanolischem Hydrazinhydrat bei 40° innerhalb einer Stunde 200 g Isonicotinsäureäthylester zugetropft. Während dieser Zeit begann bereits die Ausscheidung des Hydrazids. Nach einer Stunde Rührens im 70° warmen Wasserbade wurde das Gemisch in Eis gekühlt, das ausgeschiedene Isonicotinsäurehydrazid abgesaugt und dreimal mit 40 ml eiskaltem Methanol gewaschen. Ausbeute 144 g. Schmp.: 168—170°. Das Aufarbeiten der Mutterlaugen ergab noch 28,3 g Isonicotinsäurehydrazid. Gesamtausbeute: 172,3 g, 95%.

ZUSAMMENFASSUNG

Die bekannte Synthese des 4-Äthylpyridins mittels Zinkstaub wurde weiterentwickelt, indem Verfasser statt des Zinks aktiviertes Eisenmahlgut anwendeten. Die Ausbeute wurde hierdurch verdoppelt. 4-Äthylpyridin wurde mit Natriumhypochlorit in Gegenwart von Kaliumpermanganat und Kupfersulfat, andererseits mit konz. Schwefelsäure—Selendioxyd zu Isonicotinsäure oxydiert. Der Isonicotinsäureäthylester wurde mittels Chlorsulfonsäure dargestellt und aus diesem in der üblichen Weise das Hydrazid erhalten.

LITERATUR

1. G. Domagk, W. Siefhen, H. A. Offe: Z. f. Naturforschung, **7b**, Heft 8 (1952);
   E. Grunberg, R. J. Schnitzer: Quart. Bull. Sea-view. Hosp. Heft 8 (1952);
   Bernstein, W. A. Lott, B. A. Steinberg, H. L. Jale: Am. Rev. Tuberc. **65**, 392 (1952).
2. J. P. Wibaut, J. F. Arens: Rec. **60**, 119 (1941). Org. Synth. 27, 38.
3. Bios: 766, 176; Brit. Patent 642459.
4. C. F. Woodward, C. O. Badgett, J. G. Kaufmann: Ind. Eng. Chem. **36**, 544 (1944).
5. R. Camps: Arch. **240**, 345 (1902);
   G. R. Clemo, E. Hoggarth: J. Chem. Soc. **1941**, 41;
   B. Emmert, E. Asendorf: **B. 72**, 1188 (1939);
   M. V. Rubstov: Ж. Общ. Хим. (Z. allg. Chem.) **13**, 702 (1943);
   H. Gilman, H. Smith Broadbent: J. Am. Chem. Soc. **70**, 2755 (1948);
   M. Pailer, K. Schweglberger, W. Reifschneider: Monatsh. **83**, 513 (1952).
6. J. Erdős: Anales de la Escuela Nacional de Ciencias biologicas (Mexico) **4**, 387 (1947).
7. H. Mayer, J. Mally: Monatsh. **33**, 400 (1912).

SYNTHESIS OF ISONICOTINIC HYDRAZIDE

T. HORVÁTH, L. TOLDY and L. VARGHA

(Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest)

Received February 27, 1957

Summary

In connection with the synthesis of isonicotinic hydrazide, the known method for preparing 4-ethylpyridine using pulverised zinc was modified in that activated pulverised iron was applied in place of zinc. This way, the yield obtainable by the use of zinc was doubled. The oxidation of 4-ethylpyridine to isonicotinic acid was carried out in the presence of potassium permanganate and copper sulphate by sodium hypochlorite, further by applying concentrated sulphuric acid and selenium dioxide. Isonicotinic ethylat ewas prepared by the chlorosulphonic acid method, and the product was converted into hydrazide by the usual way.

СИНТЕЗ ГИДРАЗИДА ИЗОНИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Т. ХОРВАТ, Л. ТОЛЬДИ и Л. ВАРГА

(Фармацевтический исследовательский институт, г. Будапешт)

Поступило 27 февраля 1957 г.

Резюме

В процессе синтеза гидразида изоникотиновой кислоты авторы видоизменили метод получения 4-этилпиридина таким образом, что вместо цинковой пыли применяют активированный железный помол. В результате этого получается — по сравнению с цинковым методом — двойное количество продукта. С помощью гипохлорита натрия в присутствии перманганата калия и сульфата меди, с последующим применением метода концентрированной серной кислоты и двуокиси селена 4-этилпиридин окисляют в изоникотиновую кислоту. С помощью хлорсульфоновой кислоты получают этиловый эфир изоникотиновой кислоты, из которого затем обычным методом образуют гидразид.

Tibor Horváth
Lajos Toldy
Prof. Dr. László Vargha
Budapest, VII., Rottenbiller u. 26.

QUELQUES NOUVELLES SYNTHÈSES DE LA CHLORPROMAZINE*

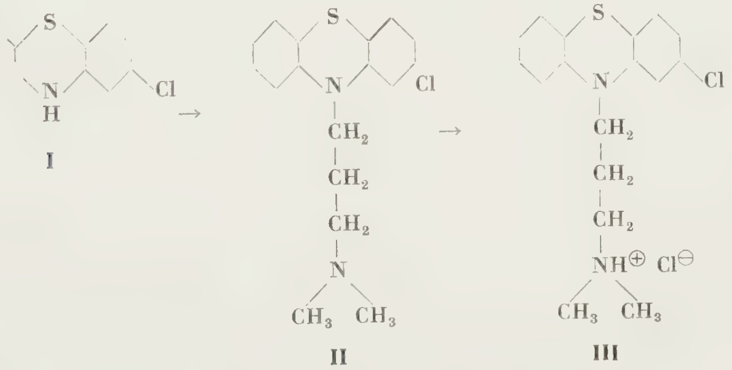
L. Toldy et I. Fabricius

(Institut de Recherches Pharmaceutiques, Budapest, et Laboratoire des Manufactures Réunies de Médicaments et Matières Alimentaires, Budapest)

Reçu le 1^er^ mars 1957**

Le chlorhydrate de 3-chloro-10(3′-diméthylaminopropyl)-phénothiazine (numérotation selon Beilstein) a été synthétisé pour la première fois par Charpentier. C'est aussi lui et ses collaborateurs qui en ont reconnu l'action thérapeutique [1, 2].

La préparation détaillée de la chlorpromazine employée en thérapeutique sous les noms de «Largactil», «Megaphen», etc. et de la base correspondante, respectivement, est exposée dans la littérature des brevets. D'après les descriptions, on fait bouillir dans du xylène la 3-chlorophénothiazine (**I**) avec de l'amidure de sodium et l'on y ajoute par gouttes du chlorure de 3-diméthylaminopropyle. La base chlorpromazine (**II**) ainsi obtenue est caractérisée comme un liquide qui distille à 200—205° sous 0,8 mm et dont le chlorhydrate fond à 177—178° [3].



Le point d'ébullition mentionné de la base chloropromazine (**II**) ne peut pas être considéré comme une donnée caractérisant dûment la pureté du composé, parce qu'ailleurs [4] on donne le même point d'ébullition pour la 1-chloro-10-(3′-diméthylaminopropyl)-phénothiazine, ainsi que pour le mélange des deux isomères chlorurés.

---

* Communication préalable : Chemistry and Industry **1957**, 665.

** Présenté par A. Müller le 14 juin 1957.

En effectuant l'édification de la chaîne latérale basique du composé **II** par un procédé différent de celui employé par CHARPENTIER et permettant de réaliser la réaction dans des conditions beaucoup plus modérées, nous avons obtenu le composé **II** comme un produit cristallin fondant à 57—58°, et dont le chlorhydrate fond à 190—192°.

Nous avons préparé la 3-chlorophénothiazine [5], par analogie du procédé plus avantageaux de MASSIE et KADABA [6], de la sorte que nous avons fait bouillir de la méta-chlorodiphénylamine avec du soufre en poudre et une quantité catalytique d'iode dans une solution d'o-dichlorobenzène.

De **I** nous sommes arrivés à **II** de trois façons.

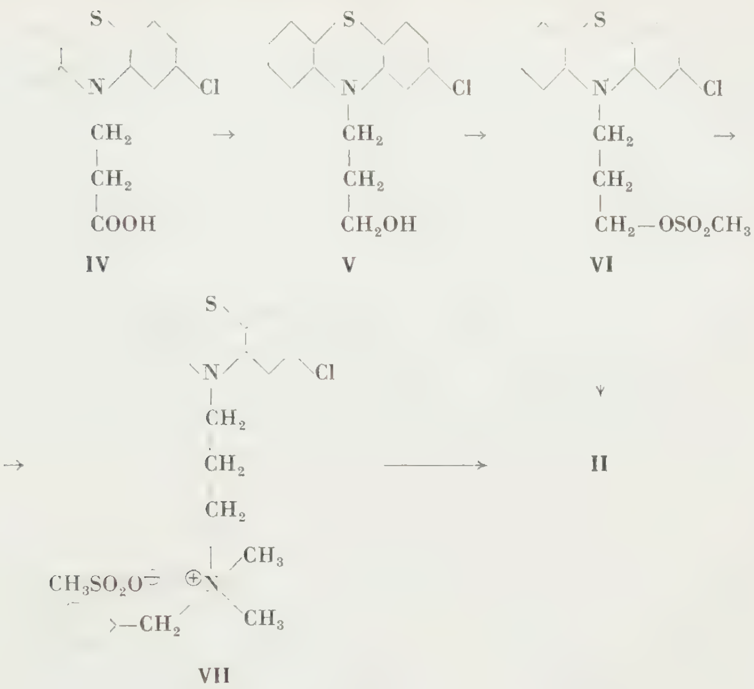
Méthode A

A l'analogie de la méthode de SMITH [7] nous avons transformé la 3-chlorophénothiazine en (3′-chloro-phénothiazinyl-10′)-propionitrile [8]. En hydrolysant ce produit en l'acide correspondant (**IV**) [8] nous l'avons réduit avec du $LiAlH_4$ en (3′-chloro-phénothiazinyl-10′)-3-propanol (**V**). Nous avons transformé **V** en solution pyridinique avec du chlorure mésylique en (3′-chloro-phénothiazinyl-10′)-3-propanol-mésyl-ester cristallisé (**VI**) qui en réagissant avec la diméthylbenzylamine a donné du [(3′-chloro-phénothiazinyl-10′)-3-propyl]-diméthyl-benzyl-ammonium-méthansulfonate cristallisé (**VII**). Nous avons hydrogéné ce dernier dans de l'acide acétique dilué en présence de noir animal au palladium.

Le produit huileux obtenu se solidifie rapidement : en faisant recristalliser le produit cristallin beige clair dans de l'éther de pétrole, on obtient des aiguilles incolores, fondant à 57—58°.

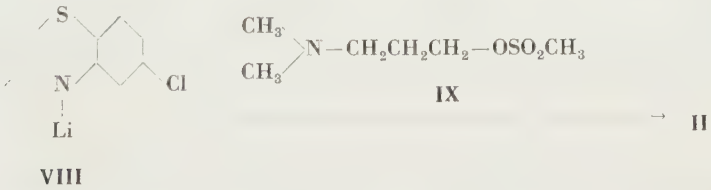
Méthode B

Si l'on laisse reposer longuement **VI** avec de la diméthylamine en alcool absolu à la température de la chambre, l'on obtient du **II** brut plus foncé que le produit mentionné (brun foncé), fondant à 42—46°, qui donne aussi par recristallisation dans de l'éther de pétrole, de la base chlorpromazine cristallisée blanche, fondant à 57—58°.



Méthode C

Nous avons préparé, en suivant au fond **Gilman** et **Shirley** [9], une solution de 3-chlorophénothiazine-lithium dans de l'éther absolu et en la faisant réagir dans un bain glacé avec du 3-diméthylaminopropanol-ester mésylique (**IX**) nous avons obtenu de même le composé **II** cristallin, fondant à 45—48°, et qui donne, après recristallisation, du **II** pur, fondant à 57—58°.



Nous avons préparé **IX** à l'analogie du procédé décrit par **Wendler** et **Tishler** [10].

De quelque manière qu'on la prépare, la chlorpromazine (**III**) obtenue de **II,** fond à 190—192°.

L'on peut donc admettre que la base chlorpromazine (**II**) décrite jusqu'ici [3, 4] n'est pas suffisamment pure et contient probablement des substances accessoires empêchant la cristallisation.

Nous mentionnons encore que KIICHI FUJII a obtenu le produit bouillant à 205—206°, sous une pression de 2 mm, en faisant réagir dans du xylène bouillant le 3-diméthylaminopropanol-ester tosylique avec 3-chloro-phénothiazine en présence d'amidure de sodium. FUJII ne dit pas s'il a obtenu la base chlorpromazine cristallisée, ainsi l'on peut conclure que, dans ce cas aussi, il s'est formé un produit huileux, connu de la littérature des brevets [3].

Partie expérimentale*

3-chlorophénothiazine, I

5,6 g de m-chlorodiphénylamine, 1,6 g de soufre en poudre et un petit cristal d'iode dans 12,5 ml d'o-dichlorobenzène sont maintenus en ébullition pendant 80 minutes dans un bain d'huile à 190°. La 3-chlorophénothiazine déposée pendant le refroidissement est séparée par succion et lavée à l'alcool absolu. Rendement : 2 g, 194—196°.

(3′-chloro-phénothiazinyl-10′)-3-propanol, V

L'on ajoute par gouttes à une suspension de 7 g de $LiAlH_4$ en 70 ml d'éther absolu la solution de 30 g de (3′-chloro-phénothiazinyl-10′)-3-acide propionique (**IV**) [8] en 750 ml d'éther absolu. Pendant ce temps l'on observe une faible ébullition. Après une ébullition d'une demi-heure en plus, l'on fait décomposer le $LiAlH_4$, en surplus, avec de l'acétate d'éthyle en réfrigération glacée, puis en ajoutant de l'eau et de l'acide chlorhydrique on secoue le mélange. Le produit brut cristallisé, obtenu par distillation de la phase éthérée, donne par recristallisation dans 40 ml de benzène 20 g du composé V, fondant à 113—115°. Après recristallisation dans du benzène, le point de fusion s'élève à 124—125°.

$C_{15}H_{14}ONSCl$ (291,5). Calculé : C 61,74 ; H 4,80 ; N 4,80 ; S 10,97 ; Cl 12,17. Trouvé : C 61,89 ; H 4,95 ; N 4,98 ; S 10,93 ; Cl 12,24 %.

(3′-chloro-phénothiazinyl-10′)-3-propanol-ester mésylique, VI

L'on fait dissoudre 8 g de V en 80 ml de pyridine absolue et y ajoute par gouttes 3 ml de chlorure de mésyle en bain glacé, où on le laisse reposer encore 20 minutes, puis une heure à la température de la chambre. En versant le mélange dans de l'eau, il se sépare un produit huileux qui se solidifie en cristaux jaunes dans 1 à 2 jours. On les sépare par succion, et après lavage à l'eau, on les sèche à la température de la chambre. Rendement : 9 g, E : 88—90°. Pour épurer on lave une partie du produit brut avec un peu de chloroforme, puis avec benzène. F : 101—102° $C_{16}H_{16}O_3NS_2Cl$ (369,5). Calculé : C 51,96 ; H 4,33 ; N 3,78 ; S 17,31 ; Cl 9,60. Trouvé : C 52,05 ; H 4,42 ; N 3,95 ; S 17,42 ; Cl 9,60 %.

[(3′-chloro-phénothiazinyl-10′)-3-propyl]-diméthyl-benzyl-ammonium-méthansulfonate, VII

L'on dissout 10 g de **VI** en 40 ml d'acétone sèche et après avoir y ajouté 50 ml de diméthylbenzylamine, on laisse le mélange reposer à la température de la chambre. Déjà après quelques jours, commence la séparation des cristaux. Au bout de 2 semaines on y ajoute 500 ml de benzène et après 3 jours on sépare les cristaux par succion. En lavant avec de l'acétate d'éthyle le produit brut lavé avec du benzène, fondant à 105—115°, on obtient le produit **VII** consistant en cristaux blancs, fondant à 118—120°.

$C_{25}H_{29}O_3N_2S_2Cl$ (504,5). Calculé : 0,59,46 ; H 5,74 ; N 5,55 ; S 12,68 ; Cl 7,03. Trouvé : C 59,52 ; H 5,57 ; N 5,62 ; S 12,77 ; Cl 6,99 %.

---

* Les températures de fusion ne sont pas corrigées.

3-diméthylaminopropanol-ester mésylique, IX

L'on mélange 10,5 g de 3-diméthylaminopropanol avec 25 ml de chloroforme absolu et l'on y ajoute par gouttes 12,5 g (8,5 ml) de chlorure de mésyle à une température entre 0° et — 5°. Ensuite on y ajoute 50 ml d'acétone sèche et on le laisse reposer pendant quelques heures au frigidaire. L'on filtre le chlorhydrate-**IX**, on le lave sur le filtre avec de l'acétone. Rendement : 12,5 g. Point de fusion du produit recristallisé de l'acétone : 109—111°.

$C_6H_{16}O_3NSCl$ (217,5). Calculé : N 6,43 ; S 14,71 ; Cl 16,31. Trouvé : N 6,75 ; S 14,59 ; Cl 16,40 %.

Le produit s'est décomposé en quelques mois en se liquéfiant.

L'on peut libérer la base de la manière suivante, en partant du chlorhydrate : L'on dissout dans 50 ml d'eau 21,75 g de chlorhydrate-**IX** et l'on y ajoute 100 ml de n-hydroxyde de sodium dans un bain glacé. Après avoir y ajouté 10 ml de 10 n-hydroxyde de sodium, l'on extrait le produit avec de l'éther en trois fois. L'on distille au vide, en bain-marie de 20°, la solution éthérée séchée préalablement sur du sulfate de magnésium. Ainsi l'on obtient, sous forme d'huile incolore, 15 g de **IX**, dont le picrate préparé en solution alcoolique fond à 114—116°. Par chauffage, **IX** se transforme en un produit blanc pâteux à peine soluble dans de l'éther.

3-chloro-10-(3'-diméthylaminopropyl)-phénothiazine, II

Méthode A

L'on dissout 2 g de **VII** en 50 ml d'acide acétique à 10% et l'on soumet la solution à hydrogénation à la pression atmosphérique et à la température ordinaire, en présence de noir animal au palladium. Après la résorption de la quantité d'hydrogène calculée (env. 1 heure), l'on sépare le catalyseur par filtration et l'on rend la solution alcaline avec de 10 n-soude caustique. L'on reprend le produit floconneux avec de l'éther. Le résidu sirupeux obtenu par distillation de la solution éthérée, séchée préalablement sur du sulfate de magnésium, se solidifie en cristaux, ce que l'on peut accélérer par incubation. F : 42—46°. En recristallisant plusieurs fois dans de l'éther de pétrole F : 57—58°. Point d'ébullition : 210—215° à 0,6 mm.

$C_{17}H_{19}N_2SCl$ (318,5). Calculé : C 64,05 ; H 5,96 ; N 8,79 ; S 10,04 ; Cl 11,14 Trouvé : C 64,17, H 6,03 ; N 9,07 ; S 10,30 ; Cl 11, 20 %.

Le chlorhydrate du produit obtenu par recristallisation dans du chlorobenzène fond à 190—192°.

Méthode B

L'on agite jusqu'à solution 7 g de **VI** avec 150 ml d'une solution à 45% de diméthylamine dans de l'alcool absolu, puis on le laisse reposer pendant deux semaines à la température de la chambre, ensuite on distille l'alcool au vide et l'on dissout le résidu huileux dans de l'acide chlorhydrique dilué. Par extraction avec de l'éther répétée trois fois, l'on obtient un faible résidu de **VI** inchangé. L'on alcalinise la phase aqueuse contenant **III** avec de la soude caustique 10 fois normale. L'on reprend avec de l'éther le **II** précipité et en procédant selon la méthode *A* l'on obtient du **II** brut fondant, à 42—46°. Le **II** brut obtenu ainsi est quelque peu plus foncé (brun foncé) que celui obtenu par la méthode *A* ; en le recristallisant dans de l'éther de pétrole l'on obtient de même des cristaux blancs, fondant à 57—58°, et possédant à tous égards les mêmes qualités.

Méthode C

L'on prépare, selon la méthode connue, du butyllithium, en partant de 2,2 g de lithium en fil et 15,3 ml de n-bromure de butyle dans le l'éther absolu [12]. L'on y fait couler en une atmosphère d'azote, en remuant et en réfrigérant avec de la glace (par une température interne de 5° près), 20 g de 3-chlorophénothiazine dissoute dans 800 ml d'éther absolu. En même temps on prend soin d'exclure l'humidité. Ensuite on ajoute à la solution rouge, en quelques minutes entre 0 et 5°, la solution dans 100 g d'éther absolu de 3-diméthylaminopropanol-ester mésylique préparé à partir de 21,75 g de chlorhydrate-**IX**. En réfrigération glaciale on agite encore pendant une heure le mélange contenant le précipité, puis on y ajoute lentement 500 ml d'eau. Après filtration l'on extrait la phase éthérée en deux fois avec 500 ml d'eau et ensuite avec 250 ml de 0,5 n acide hydrochlorique. En alcalinisant la solution acide avec de la soude caustique 10 fois normale, il se forme un précipité floconneux de couleur orange, que l'on dissout dans de l'éther. L'on sèche la solution éthérée sur du sulfate de magnésium, puis on l'évapore. L'on obtient ainsi le produit **II** sous forme d'huile brune rougeâtre qui se solidifie rapidement en cristaux. F : 45—48°. En le recristallisant dans de l'éther de pétrole, l'on obtient de même la substance décrite sous *A*.

RÉSUMÉ

Nous avons réalisé trois nouvelles synthèses de 3'-chloro-10-(3'-diméthylaminopropyl)-phénothiazine (**II**), dont le chlorhydrate est connu sous le nom de chlorpromazine (**III**) et que l'on emploie comme matière thérapeutique (Largactil, Megaphen, etc.). Nous avons procédé à la réduction de (3'-chlorophénothiazinyl-10)-3-acide propionique (**IV**) avec $LiAlH_4$ en (3'-chloro-, phénothiazinyl-10')-3-propanole (**V**), puis nous en avons transformé l'ester mésylique (**VI**) avec de la diméthylbenzylamine, en [(3'-chloro-phénothiazinyl-10')-3-propyl]-diméthyl-benzyl-ammonium-méthansulfonate (**VII**). L'hydrogénolyse de ce dernier produit quaternaire a donné la base chlorpromazine (**II**) fondant à 57—58°, qui n'a pas été connue jusqu'ici dans une forme cristallisée pure. Nous avons obtenu le même résultat en faisant réagir, à la température de la chambre, du (3'-chloro-phénothiazinyl-10')-3-propanol-ester mésylique avec la diméthylamine en alcool absolu, et encore par la condensation en bain de glace de 3-chlorophénothiazine-lithium dissout dans de l'éther absolu avec du diméthylaminopropanol-ester mésylique.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. CHARPENTIER et al : Compt. rend. **235**, 59 (1952).
2. M. PH. DECOURT : Compt. rend. **236**, 1195 (1953).
3. Brevet suisse № 296185.
4. Brevet suédois № 145641.
   Brevet anglais № 716207.
   Brevet français № 1075117.
5. Brevet français № 1029987.
   Brevet anglais № 716205.
6. S. P. MASSIE, P. K. KADABA : J. Org. Chem. **21**, 347 (1956).
7. N. L. SMITH : J. Org. Chem. **15**, 1125 (1950).
8. Brevet français № 1065615.
9. H. GILMAN, D. A. SHIRLEY : J. Am. Chem. Soc. **66**, 890 (1944).
10. N. L. WENDLER, M. TISHLER : J. Am. Chem. Soc. **71**, 375 (1949).
11. KIICHI FUJII : J. Pharm. Soc. Japan **76**, 637 (1956).
12. H. GILMAN et al. : J. Am. Chem. Soc. **71**, 1499 (1949).

SOME RECENT SYNTHESES OF CHLOROPROMAZINE

L. TOLDY and I. FABRICIUS

(Research Institute of the Pharmaceutical Industry, Budapest, and Laboratory, United Pharmaceutical and Nutrition Factories) Budapest)

Received March 1, 1957

Summary

Three ways of synthesizing 3-chloro-10-(3'-dimethylaminopropyl)-phenthiazine (**II**) were evolved. The chlorohydrate of **II** is known under the name chloropromazine (**III**) and applied in the pharmaceutical practice as „Largactil", „Megaphen", etc. In the course of synthesis, (3'-chloro-phenthiazinyl-10')-3-propionic acid (**IV**) was reduced by lithium aluminium hydride to (3'-chloro-phenthiazinyl-10')-3-propanol (**V**), subsequently the mesylate (**VI**) of V converted by the use of dimethylbenzylamine into [(3'-chloro-phenthiazinyl-10')-3-propyl]-dimethyl-benzyl-ammonium methane sulphonate (**VII**). The hydrogenolysis of the latter quaternary compound afforded chloropromazine base (**II**), m. p. 57—58°, a substance so far unknown in crystalline form of this purity. A similar product was obtained when (3'-chloro-phenthiazinyl-10')-3-propanol mesylate was reacted at room temperature with dimethylamine in waterfree ethanol, or when a solution of 3-chloro-phenthiazine lithium in waterfree ether was condensed, under ice cooling, with dimethylamino-propanol mesylate.

НЕСКОЛЬКО НОВЫХ СИНТЕЗОВ ХЛОРПРОМАЗИНА

Л. ТОЛЬДИ и И. ФАБРИЦИУС

(Фармацевтический исследовательский институт, г. Будапешт, и Объединенный завод фармацевтических препаратов и питательных концентратов, г. Будапешт)

Поступило 1 марта 1957 г.

Резюме

Авторы осуществили три новых синтеза 3-хлор-10-(3′-диметил-аминопропил)-фентиазиана (II), гидрат хлора которого известен как хлорпромазин (III) и под названием «Ларгактил», «Мегафен» и т. п. и применяется в качестве медикамента. (3′-хлор-фентиазинил-10′)-3-пропионовую кислоту (IV) с помощью $LiAlH_4$ восстановили в (3′-хлор-фентиазинил-10′)3-пропанол (VI), а затем мезиловый эфир последнего (VI) превратили с помощью диметилбензиламина в ([3′-хлор-фентиазинил-10′]-3-пропил)-диметил-бензил-аммоний-метансульфонат (VII). В результате гидрогенолиза последнего четвертичного соединения образовалось плавящееся при 57—58° Ц основание хлорпромазин (II), которое до сих пор не было известно в таком чистом кристаллическом виде. Такой-же результат получен и при реакции (3′-хлор-фентиазинил-10′)-3-пропанол-мезилового эфира с абс. спиртовым раствором диметиламина при комнатной температуре, а также при конденсации 3-хлор-фентиазин-лития с диметиламинопропанол-мезиловым эфиром в растворе абсолютного эфира при деляном охлаждении.

Lajos Toldy Budapest, VII. Rottenbiller-u. 26
Imre Fabricius Hyldemorsvej, 2, Herlev, Danmark

ÜBER DIE AUSWERTUNG SUPERPONIERTER POLAROGRAMME AUF GRUND VON MESSUNG DER UNTER DEM GRENZSTROM LIEGENDEN STROMSTÄRKEN

GY. JOSEPOVITS

(Forschungsinstitut für Pflanzenschutz, Budapest)

Eingegangen am 28. September 1953 (umgearbeiteter Text eingegangen am 23. März 1957)*

Wie bekannt, wird der polarographischen Analyse von Gemischen durch folgende Bedingung eine Schranke gesetzt: die den einzelnen Bestandteilen entsprechenden Stufen sollen voneinander hinreichend entfernt liegen, d. h. die Depolarisationspotentiale sollen voneinander genügend abweichen. Nach den allgemeinen Regeln der Auswertung muß diese Entfernung derart beschaffen sein, daß sich die beiden Stufen voneinander trennen sollen, mit anderen Worten, folgende Beziehung erfüllt werden soll:

$$|\pi_2 - \pi_1| > \frac{\Delta\pi_1 + \Delta\pi_2}{2}$$

wobei π_1 bzw. π_2 die Halbwellenpotentiale und $\Delta\pi_1$ bzw. $\Delta\pi_2$ die Potentialdifferenzen zwischen dem Anfangs- und Endpunkt der Stufen bedeuten.

Dies bedeutet auch bei Stoffen, die steilen Stufen ergeben, soviel, daß zwischen den aufeinanderfolgenden Halbwellenpotentialen eine Potentialdifferenz größer als 0,1 Volt bestehen muß. Es gibt indessen auch Stoffe, so z. B. einige organische Chlorverbindungen, deren Wellen sich über ein Potentialintervall von 0,3—0,4 V erstrecken. Befinden sich mehrere solche Verbindungen nebeneinander, so wird ihre Bestimmung beinahe stets auf Schwierigkeiten stoßen.

Es wurden in der Praxis der Polarographie Verfahren entwickelt, die in einzelnen Fällen eine bessere Auswertung der Polarogramme ermöglichen. So können z. B. die den von der Wasserstoffionenkonzentration abhängenden Elektrodenvorgängen entsprechenden Stufen durch Pufferung des Mediums steiler gemacht und die Halbwellenpotentiale einzelner Depolarisatoren mit Hilfe von verschiedenen Komplexbildnern bis zu einem gewissen Grade verändert werden. Indessen kommt diesen Methoden lediglich ein begrenzter Wirkungskreis zu, und in der Praxis — insbesondere aber auf dem Gebiete der organischen Analyse — begegnet man oft Gemischen, bei denen die Wellen der einzelnen

---

* Vorgelegt von J. PROSZT am 4. Oktober 1957.

Bestandteile auf diese Weise nicht getrennt werden können, d. h., das Polarogramm dieser Stoffe entspricht nicht den obigen Bedingungen. Zur Bestimmung dieser Gemische stand bis zur Zeit keine allgemein anwendbare Auswertungsmethode zur Verfügung. Oft — insbesondere bei reversiblen Vorgängen — kann die Derivationsmethode mit Erfolg angewendet werden. Erstreckt sich jedoch die Welle des einen Depolarisators über das Halbstufenpotential des anderen, so versagt auch diese Methode.

Es wurde versucht, in einzelnen gegebenen Fällen die Auswertung der Polarogramme auf Grund empirischer Beziehungen vorzunehmen, wobei die zu bestimmten Potentialen gehörenden Stromstärken gemessen und hieraus extra- bzw. interpoliert wurde. So wurde zum Beispiel bei der Bestimmung des Gamma-Isomeren des Hexachlorcyclohexans (HCH) von DRAGT [1] ein Weg eingeschlagen, wobei er die von den Verunreinigungen herrührende Steigung des Polarogramms vor der Gammawelle in Betracht zog. Es wurde hierbei die Stufe der Verunreinigung einer gesonderten Untersuchung unterzogen, hieraus auf die Höhe des in die Gamma-Welle übergreifenden Teils geschlossen und diese sodann von der gemessenen Höhe in Abzug gebracht. Von CIELESZKY und JOSEPOVITS [2] wurde die Auswertung auf ein engeres Potentialgebiet beschränkt und hiedurch die störenden Einflüsse eliminiert. Es wurde hiebei die Stromstärke an zwei Stellen innerhalb der Welle des Gamma-Isomeren gemessen, und es wurde — unter Vermeidung einer Extrapolation auf entfernter liegende Potentiale — aus dem Verhältnis der an diesen beiden Stellen gemessenen Wellenhöhen des reinen Gamma-Isomeren, sowie der Verunreinigung auf die Zusammensetzung des Gemisches geschlossen. Von FRISQUE und Mitarbeitern [3] wurde eine allgemeine Formel zur polarographischen Analyse von Gemischen aus Verbindungen aufgestellt, die nahe beieinander liegende Depolarisationspotentiale besitzen und reversibel reduziert werden. Die in dieser Formel vorkommenden Konstanten, sowie die als Grundlage der Messung dienenden Potentialwerte müssen jedoch aus den mit den beiden Depolarisatoren aufgenommenen Polarogrammen von Fall zu Fall bestimmt werden.

Sämtliche Lösungen des Problems beruhen mithin auf einer Kenntnis des Verlaufes der Welle des zu bestimmenden Bestandteils, sowie der der Verunreinigung, wobei jedoch die etwaige Anwesenheit einer dritten Komponente einen Strich durch die Rechnung bedeutet.

In der Folge wurde die Möglichkeit einer allgemeinen Auswertungsmethode untersucht, die zur Bestimmung eines beliebigen Bestandteils angewendet werden kann, wobei der Verlauf der Stufen der die Welle des zu bestimmenden Bestandteils beeinflussenden Verunreinigungen unbekannt ist.

Das Problem entsteht eigentlich dadurch, daß die Wellenhöhe in einem verhältnismäßig breiten Potentialintervall gemessen werden muß. Es läge somit auf der Hand, nicht die vollständige Wellenhöhe, sondern nur eine innerhalb eines auserwählten, engeren Potentialbereiches erfolgende Steigung der

Stromstärke als Grundlage der Auswertung zu nehmen. Es müssen jedoch hierbei zwei Bedingungen erfüllt werden. Nach der ersten Bedingung soll die Differenz der Stromstärken, die innerhalb der polarographischen Stufe irgendeines Depolarisators zu zwei beliebigen Potentialen gehören, unter sonst gleichen Bedingungen proportional der Konzentration des Depolarisators sein (wobei allein die durch diesen Depolarisator bewirkte Stromstärkeveränderung in Betracht gezogen werden soll). Nach der zweiten Bedingung sollen die auserwählten Potentiale hinreichend genau reproduzierbar sein, d. h., die vom Beginungspunkt abgemessenen gleichen Abstände sollen in den nacheinander aufgenommenen Polarogrammen gleichen Potentialwerten entsprechen.

Bei reversiblen Elektrodenvorgängen kann die Erfüllung der ersten Bedingung auf Grund der bekannten Potential-Stromstärkefunktion (HEYROVSKY [4]) bestätigt werden:

$$\pi = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot ln \left(\frac{i_d - i}{i - i_{d'}} \right) \cdot \sqrt{\frac{D'}{D}} + \varepsilon,$$

wobei i_d den kathodischen Diffusionsstrom,
$i_{d'}$ den anodischen Diffusionsstrom,
ε das Halbstufenpotential,
i die zum Potential π gehörende Stromstärke,
n die im Elektrodenvorgang auf ein Molekül des Depolarisators fallende Anzahl Elektronen,
T die absolute Temperatur,
R die Gaskonstante,
F die FARADAYsche Zahl,
D den Diffusionskoeffizienten des im oxydierten Zustand befindlichen Depolarisators,
D' den Diffusionskoeffizienten des im reduzierten Zustand befindlichen Depolarisators bedeuten.

Diese Gleichung kann nämlich durch entsprechende Umformung in folgende Form gebracht werden:

$$i_{\pi_2} - i_{\pi_1} = C \cdot I \cdot K \cdot [f(\pi_2) - f(\pi_1)] = k \cdot C,$$

wo I die Diffusionsstrom-Konstante und K die Kapillarenkonstante darstellen.

Aus dieser Gleichung ersieht man unmittelbar, daß die Differenz der zu zwei beliebigen Potentialen gehörenden Stromstärken der Konzentration proportional ist.

Bei irreversiblen Elektrodenvorgängen können wir aus der Gleichung von TOCKSTEIN [5] ausgehen, die folgendermaßen geordnet werden kann:

$$i_{\pi_2} - i_{\pi_1} = K \cdot C_0 \cdot \left[\frac{f_r(\pi_2)}{f_r(\pi_2) + f_0(\pi_2) + 1} - \frac{f_r(\pi_1)}{f_r(\pi_1) + f_0(\pi_1) + 1} \right] -$$
$$- K \cdot C_r \cdot \left[\frac{f_0(\pi_2)}{f_r(\pi_2) + f_0(\pi_2) + 1} - \frac{f_0(\pi_1)}{f_r(\pi_1) + f_0(\pi_1) + 1} \right]$$

wobei — unter Beibehaltung der früheren Bezeichnungen — die Indizes *r* bzw. *o* sich auf den reduzierten bzw. oxydierten Zustand des Depolarisators beziehen.

Im allgemeinen Fall ist also $i_{\pi_2} - i_{\pi_1}$ der Größe von $C_o + C_r$ nicht proportional. Wenn jedoch in der Lösung ursprünglich allein die oxydierte oder reduzierte Form des Depolarisators anwesend ist (und dieser Bedingung kann in der analytischen Polarographie meistens entsprochen werden), so fällt das eine Glied der rechten Seite der Gleichung fort, und es gilt für einen jeden der beiden Vorgänge für sich, daß die Differenz der bei zwei Potentialen gemessenen Stromstärken der Konzentration proportional ist.

Die erste Bedingung wird somit in den praktisch wichtigsten Fällen in der Tat erfüllt. Die übrigen speziellen Fälle bilden einen Problemkreis für sich, und wir wollen nun, ohne die Erfüllung dieser Bedingung in diesen Spezialfällen zu untersuchen, zur zweiten Bedingung übergehen. Diese Bedingung bezieht sich auf die Messung der zu den beiden Potentialwerten gehörenden Stromstärken i_{π_1} und i_{π_2}. Noch bevor auf die genaue Definierbarkeit bzw. Reproduzierbarkeit der Potentiale eingegangen werden soll, muß zuerst die Frage geklärt werden, in welcher Weise die Stromstärkeänderung $i_{\pi_2} - i_{\pi_1}$ gemessen wird. Die experimentell gemessene Änderung in der Stromstärke $(i'_{\pi_2} - i'_{\pi_1})$ setzt sich nämlich aus zwei Gliedern zusammen: aus der Stromstärkeänderung $i_{\pi_2} - i_{\pi_1}$, die dem gesuchten Depolarisator entspricht und aus einem zweiten Glied Δi, welches aus den sonstigen unvermeidbaren Quellen (Kapazitätsstrom, usw.) entspringt. Es gilt somit:

$$i_{\pi_2} - i_{\pi_1} = i'_{\pi_2} - i'_{\pi_1} - \Delta i$$

Zur unmittelbaren Bestimmung des Gliedes Δi muß vorausgesetzt werden, daß

$$\frac{\Delta i}{\pi_2 - \pi_1} = \text{konstant},$$

unabhängig von den Werten von π_1 und π_2, zum mindesten bezüglich der nahe liegenden Potentialwerte. Auf Grund dieser Voraussetzung kann der Wert von Δi aus dem bei *den* Potentialen gemessenen Wert von $\Delta i/\Delta \pi$ berechnet werden, die dem Potentialbereich der Auswertung nahe, jedoch außerhalb der Stufen jeglicher Depolarisatoren liegen. Dies ist dann möglich, wenn der durch die übrigen Depolarisatoren unbeeinflußte Teil der Welle des zu bestimmenden Bestandteils auf den Anfang oder das Ende der Welle fällt. Es gibt auch noch eine andere Möglichkeit zur Bestimmung von Δi, worauf später zurückgekommen werden soll.

Die graphische Auswertung wird in der Weise vorgenommen, daß vorerst die Linie des frei stehenden Grundstromes oder Grenzstromes der fraglichen Stufe verlängert wird (hierdurch wird die Δi-Korrektion erhalten) und nun wird bei dem auserwählten Potential der Abstand des entsprechenden Punktes der Kurve von dieser Linie gemessen. Auf diese Art wird der Wert von i_π — i_a bzw. der von i_h — i_π gemessen, wobei i_a den Grundstrom und i_h den Grenzstrom bedeuten.

Die Verhältnisse, auch der Wert des Potentials miteinbegriffen, lassen sich am besten durch die Anwendung der Additionsmethode reproduzieren, deren Regeln hier ebenso wie bei der Messung der vollen Stufenhöhe angewendet werden können. Es emfpiehlt sich daher in der Weise vorzugehen, daß vorerst die zu untersuchende Lösung für sich und hierauf nach Zufügung einer bekannten Konzentration des zu bestimmenden Bestandteils polarographiert wird. Bei der polarometrischen Messung werden einfach die auserwählten Potentiale eingestellt. Dies ist indessen nur dann möglich, wenn es sich nicht nur hinsichtlich des zu bestimmenden Bestandteils, vielmehr auch hinsichtlich der Verunreinigungen um qualitativ bekannte Stoffe handelt, wobei die zur Bestimmung geeigneten Potentiale im voraus festgestellt worden sind. Widrigenfalls kann nur die Aufnahme des vollen Polarogramms zum Ziele führen. Der größeren Genauigkeit halber werden hierbei die beiden Polarogramme auf ein und demselben Papier, von einem Punkt ausgehend aufgenommen, ohne hiebei den Spannungsregler zu verrücken. Die zu derselben Abszisse gehörenden Punkte der beiden Kurven werden so (innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler) gleichen Potentialwerten entsprechen. Die Auswertung wird demgemäß in der Weise vorgenommen, daß im Polarogramm (siehe Abb. 1) innerhalb des störungs-

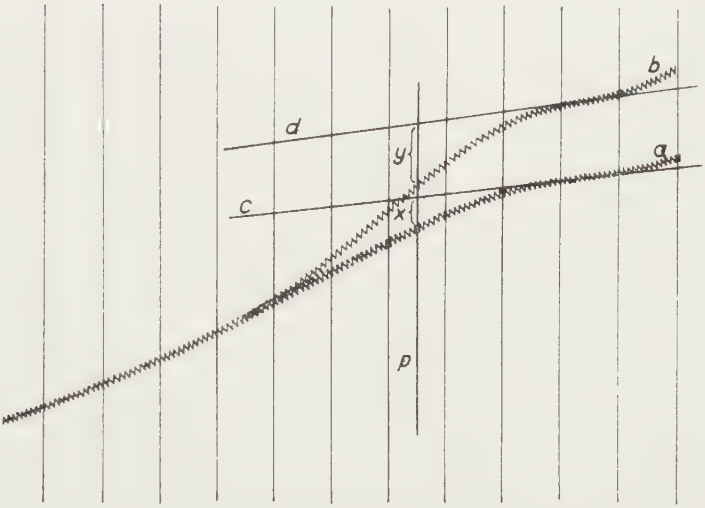


Abb. 1. Auswertung durch Messung der Stromstärke unterhalb des Grenzstromes. Zeichenerklärung siehe im Text (S. 216)

freien Abschnittes der Welle des zu bestimmenden Bestandteils ein geeignetes Potential π gewählt, zu diesem Potential die Ordinate (p) und an die beiden Kurven bei den frei stehenden Enden der Stufen die Tangenten des Grenzstroms (c, d) gezogen werden. Werden die aus der Vertikalen p durch die Tangente c und Kurve a bzw. Tangente d und Kurve b ausgeschnittenen Stücke durch x bzw. y bezeichnet, so ist

$$x = i_{h,a} - i_{\pi,a}$$

und

$$y = i_{h,b} - i_{\pi,b}$$

wobei von den Indices h den Grenzstrom, π das gewählte Potential bezeichnet, und a und b sich auf die entsprechenden Kurven beziehen. Auf Grund der bereits bewiesenen Bedingung gilt

$$\frac{x}{y} = \frac{i_{h,a} - i_{\pi,a}}{i_{h,b} - i_{\pi,b}} = \frac{C_x}{C_x + C_k},$$

wobei C_x die unbekannte und C_k die zugefügte bekannte Konzentration bezeichnen. Hieraus ergibt sich

$$C_x = C_k \cdot \frac{x}{y - x}.$$

Wird die Stromstärke nicht nur bei einem, sondern mehreren Potentialen gemessen, so wird durch die Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen der entsprechenden Verhältnisse x/y gleichzeitig gewährleistet, daß in dem Potentialbereich der Auswertung außer dem zu bestimmenden Bestandteil kein anderer Depolarisator seinen Einfluß geltend machte. Sollte jedoch der Wert dieses Quotienten in Richtung auf die positiven oder negativen Potentiale hin zunehmen, so muß das Potentialintervall der Auswertung in dieser Richtung vermindert werden.

Die Auswertung kann noch auf die folgende Weise vorgenommen werden. Wenn das gegen die negativen Potentiale fallende Ende der Stufe frei von dem Einfluß fremder Depolarisatoren ist, so können wir von ein und demselben Punkt in negativer Richtung ausgehend die beiden Kurven, die der unbekannten und der in bekanntem Maße erhöhten Konzentration entsprechen, aufnehmen. (Siehe Abb. 2, Kurven a und b.) Es werden in der bereits früher erwähnten Weise zwei zu den ausgewählten Potentialen gehörende und zur Ordinatenachse parallel laufende Geraden (p, r) gezogen; an die beiden Stromspannungskurven wird sodann je eine Sekante gezogen, wobei die eine Sekante (c) durch die Schnittpunkte (C, F) der Geraden p und r mit der Kurve a und die andere

Sekante (*d*) durch die Schnittpunkte (D, G) derselben Geraden mit der Kurve *b* gelegt wird. Von dem Schnittpunkte (A) der Sekanten *c* und *d* wird eine Parallele mit dem Grenzstrom gezogen (*e*) und die vertikalen Abstände der Grenzströme der beiden Kurven (*a* und *b*) werden nun von dieser Gerade gemessen (*m*, *M*). Diese Abstände bedeuten in den beiden Polarogrammen die dem zu bestimmenden Bestandteil entsprechenden Stufenhöhen, wie dies auf Grund der gleichförmigen Dreiecke geometrisch bewiesen werden kann.

Hieraus folgt weiter, daß, wenn aus dem einflußfreien Potentialbereiche der Stufe mehrere Potentialwerte ausgewählt werden, die Schnittpunkte der an die beiden Kurven je Potentialpaar gezogenen Sekanten in eine Gerade, nämlich in die der Verlängerung des Reststromes, fallen. Hierdurch werden wir in die Lage versetzt, uns zu vergewissern, ob das Potentialbereich der Auswertung in der Tat frei von den störenden Einflüssen anderer Depolarisatoren ist.

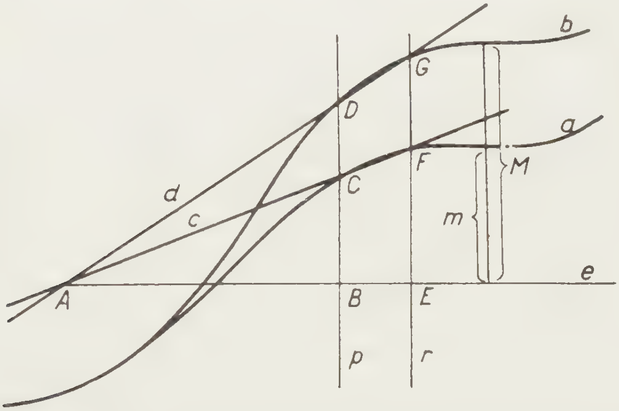


Abb. 2. Auswertung mit Hilfe von Sekanten. Zeichenerklärung s. S. 216—217

Es sei noch bemerkt, daß die Linien der Grenzströme der beiden Polarogramme in der Praxis oft nicht parallel laufen. In diesen Fällen kann auch die Linie des Reststromes nicht als parallel mit der einen oder anderen betrachtet werden, vielmehr wird ihre Richtung durch das folgende Verhältnis bestimmt sein:

$$\left[\left(\frac{\Delta i}{\Delta \pi}\right)_b - \left(\frac{\Delta i}{\Delta \pi}\right)_a\right] : \left[\left(\frac{\Delta i}{\Delta \pi}\right)_a - \left(\frac{\Delta i}{\Delta \pi}\right)_m\right] = (i_{\pi,b} - i_{\pi,a}) : (i_{\pi,a} - i_{\pi,m})$$

wobei sich die Indices *a* und *b* auf die Grenzströme der beiden Polarogramme bzw. auf die Tangenten dieser Grenzströme beziehen, und der Index *m* den Reststrom andeuten soll. Da $i_{\pi,m}$ bei einem Wert von π bekannt ist, kann $\left(\frac{\Delta i}{\Delta \pi}\right)_m$ aus der Gleichung berechnet werden.

Wenn das gegen die positiven Potentiale fallende Ende der auszuwertenden Stufe den einflußfreien Teil darstellt, so wird umgekehrt vorgegangen, und die beiden Polarogramme werden von einem Punkt ausgehend, dessen Potential negativer als das der Welle des zu bestimmenden Bestandteils ist, in Richtung der positiveren Potentialen aufgenommen, d. h., die Trommel wird rückwärts gedreht. Der Schnittpunkt der Sekanten bedeutet in diesem Fall den Grenzstrom des zu bestimmenden Bestandteils, und der vertikale Abstand wird nun von diesem abwärts bis zur Linie des Grundstromes der Kurve gemessen (siehe Abb. 3; die Bezeichnungen entsprechen denen der Abb. 2).

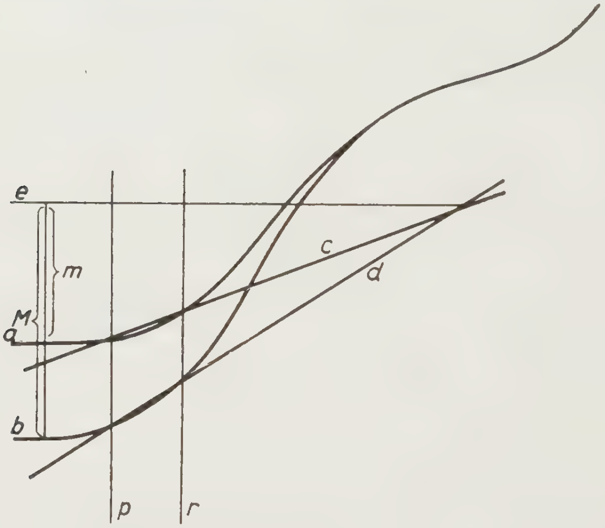


Abb. 3. Umgekehrte Auswertung mit Hilfe von Sekanten. Zeichenerklärung wie in Abb. 2

Aus dem Umstande, daß die Schnittpunkte der an die beiden Kurven je Potentialpaar gezogenen Sekanten in eine Gerade fallen, ergibt sich die Möglichkeit, die Auswertung bei den auf dem steigenden Teil der Welle des zu bestimmenden Bestandteils aufgenommenen Punkten auch dann vornehmen zu können, wenn sowohl die Ausbildung des Grundstromes, wie auch die des Grenzstromes durch andere Depolarisatoren gestört wird. In diesen Fällen wird die vom Schnittpunkt der Sekanten aus zur Linie des Grund- oder Grenzstromes gezogene Parallele durch diejenige Gerade ersetzt, die durch die Schnittpunkte von mehreren Sekantenpaaren gezogen wurde, was natürlich mehr Fehlerquellen in sich birgt. Hierdurch wird eigentlich der Wert von Δi unabhängig von der Ausbildung des Grundstromes bzw. des Grenzstromes bestimmt, worauf bereits früher hingewiesen wurde.

Selbstredend hängt die Genauigkeit beider Auswertungsmethoden (die Methode, die auf der Messung der Stromstärke unterhalb des Grenzstromes beruht und die Methode, die mit den Sekanten operiert) davon ab, bis zu welchem Grade das Potential reproduziert werden kann. Diese Frage wurde experimentell untersucht. Die durch die beiden Methoden erzielbaren Genauigkeiten können aus den in der Tabelle I verzeichneten Daten ersehen werden. Es hängt von den Umständen ab, welche Auswertungsmethode vorteilhafter angewendet werden kann.

Die Potentialwerte können besser reproduziert werden, wenn die beiden Polarogramme gleichzeitig, mit Hilfe von zwei Elektrodenpaaren und zwei Galvanometern aufgenommen werden. In dieser Weise wird sich jedoch eine Differenz zwischen den Daten der beiden Tropfelektroden ergeben. Diese Differenz kann indessen eliminiert werden, indem nach Vertauschen der Elektroden die beiden Polarogramme nochmals aufgenommen werden, und die Konzentration auf Grund des geometrischen Mittelwertes der Quotienten der an den gleichzeitig aufgenommenen Polarogrammen gemessenen Stromstärken berechnet wird. In dieser Weise ergeben die beiden Lösungen (die Lösung ohne Addition und die mit einer zusätzlichen Menge an dem zu bestimmenden Bestandteil) vier Polarogramme, deren Stromstärkewerten bei der vorgegebenen Abszisse die folgende sind:

$$\begin{aligned} i_{a,1} &= C_a \cdot f(\pi_1, k_1) \\ i_{b,2} &= C_b \cdot f(\pi_1, k_2) \\ i_{a,2} &= C_a \cdot f(\pi_2, k_2) \\ i_{b,1} &= C_b \cdot f(\pi_2, k_1) \end{aligned}$$

wobei unter den Indizes von i, sich a und b auf die Polarogramme der beiden Lösungen, 1 und 2 auf die beiden Elektroden beziehen, k_1 und k_2 von der Tropfelektrode abhängige Konstanten darstellen, und π_1 und π_2 die zu demselben Abszissenwert der beiden Aufnahmen gehörenden Spannungen sind, die als in geringem Maße voneinander abweichend vorausgesetzt werden. Das als Grundlage der Bestimmung dienende Konzentrationsverhältnis wird hieraus als geometrischer Mittelwert in der folgenden Form erhalten:

$$\frac{C_a}{C_b} = \sqrt{\frac{i_{a,1} \cdot i_{a,2}}{i_{b,2} \cdot i_{b,1}}} \cdot \sqrt{\frac{f(\pi_1, k_2) \cdot f(\pi_2, k_1)}{f(\pi_1, k_1) \cdot f(\pi_2, k_2)}} \;.$$

In Elektrodenvorgängen mit Diffusionscharakter, wo der von der Spannung (π) und den Daten der Kapillare (k) abhängende Teil der Stromstärkeformel in getrennte Faktoren zerlegt werden kann, vereinfacht sich die rechte Seite der Gleichung zu $\sqrt{\frac{i_{a,1} \cdot i_{a,2}}{i_{b,2} \cdot i_{b,1}}}$ d. h., diese Auswertungsmethode muß, unabhängig von der Verschiedenheit der Daten der Kapillaren und der Spannung, ein genaues Resultat ergeben.

Bei irreversiblen Vorgängen können die von der Kapillare und der Spannung abhängenden Faktoren nicht voneinander getrennt werden und so vereinfacht sich die obige Formel lediglich in dem Falle, wenn entweder die beiden Kapillaren, oder aber die bei der Aufnahme der zwei Polarogrammpaare angewandten Spannungen vollständig übereinstimmen. Werden jedoch die Versuchsbedingungen in der Weise festgelegt, daß die Daten der Kapillaren und auch die angewandten Spannungen zumindest annähernd identisch sind, so wird der Fehler des durch Vernachlässigung des Faktors an der rechten Seite vereinfachten geometrischen Mittelwertes noch immer geringer ausfallen, als wollte man mit irgendeinem der vorerwähnten Verfahren mit nur einer Kapillare arbeiten. Das Schaltungsschema der mit zwei Kapillaren vorgenommenen Aufnahme ist in Abb. 4 dargestellt.

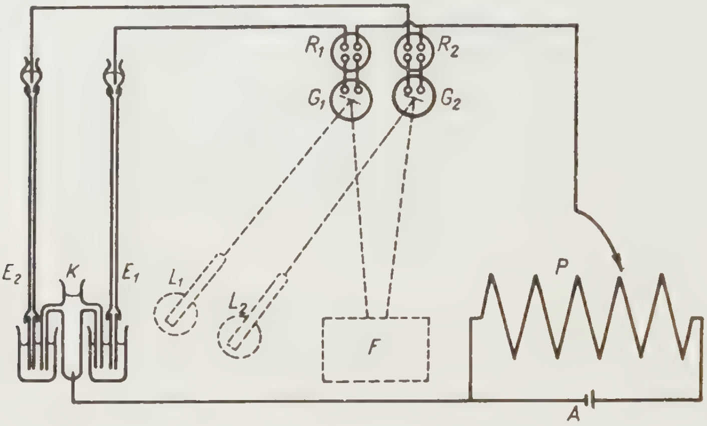


Abb. 4. Schaltungsschema der Aufnahmen mit Hilfe von zwei Elektrodenpaaren. P = Potentiometertrommel ; A = Akkumulator ; K = Kalomel-Elektrode : E_1, E_2 = Tropfelektroden ; G_1, G_2 = Galvanometer ; R_1, R_2 = Empfindlichkeitsregler ; L_1, L_2 = Spaltbeleuchtungslampen ; F = Registriertrommel

Zur Kontrolle der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der hier beschriebenen Auswertungsmethoden wurde der γ-HCH-Gehalt von Gemischen bestimmt, die bekannte Mengen an reinem γ-HCH, Heptachlorcyklohexan (Gemisch aus Isomeren) und p, p'-DDT (1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-äthan) enthielten. Wie bekannt, werden alle drei Chlorverbindungen an der Quecksilber-Tropfelektrode reduziert, und ihre Wellen fließen zusammen. Das gegen die negative Seite fallende Ende der Stufe des Gamma-HCH bleibt jedoch unbeeinflußt von den beiden anderen Verbindungen, da sowohl das Halbwellenpotential des Heptachlorcyklohexans [1, 2] wie auch das des DDT [6] positiver als das des Gamma-HCH ist. Auf Grund dieses Umstandes kann die Bestimmung des HCH, in Gegenwart der beiden anderen Chlorverbindungen, mit Hilfe der hier beschriebenen Methoden, innerhalb des von —1,4 bis zu —1,7 Volt erstreckenden Abschnittes der Gamma-HCH-Welle vollzogen werden. In der Tabelle sind die Meßergebnisse zusammengefaßt, die teils durch die unmittelbare Messung der Stromstärke unterhalb des Grenzstromes, teils mit Hilfe der Sekantenmethode, sowie durch die Methode der zwei Elektrodenpaare, erhalten wurden. In der Tabelle sind neben den berechneten Werten auch die in Prozenten ausgedrückten relativen Abweichungen angegeben. In den zwei letzten Reihen der Tabelle wurde der durchschnittliche prozentuelle Fehler der durch die gleiche Methode erhaltenen Ergebnisse sowie der Durchschnitt der algebraisch genommenen prozentualen Fehler angegeben.

Tabelle

Die durch Messung der Stromstärken unterhalb des Grenzstromes (I), durch graphische Auswertung mit der Sekantenmethode (II), sowie die mit Hilfe der zwei Elektrodenpaare (III) erhaltenen Ergebnisse und deren relative Fehler

Prüfsubstanz	Berechnete Wert	γ—HCH %					
		Mit Methode I		Mit Methode II		Mit Methode III	
		erhaltene					
		Werte	(h) relative Abweichungen, %	Werte	(h) relative Abweichungen, %	Werte	(h) relative Abweichungen, %
γ-HCH + „hepta" (1.)	66,7	52,7	—21	64	— 4	62,7	— 6
γ-HCH + „hepta" (2.)	66,7	75,4	+13	75,4	+13	69,4	+ 4
γ-HCH + „hepta" (3.)	50	45,5	— 9	49	— 2	50	0
γ-HCH + „hepta" (4.)	50	55	+10	56	+12	52,5	+ 5
γ-HCH + DDT (1.)	33,3	27,3	—18	31,5	— 5,5	31,3	— 6
γ-HCH + DDT (2.)	33,3	36,6	—10	37,6	+13	32	— 4
γ-HCH + DDT (3.)	25	26,5	+ 6	20,5	—18	27,7	+11
γ-HCH + „hepta" + DDT (1.)	25	31,7	+27	30,7	+23	27,5	+10
γ-HCH + „hepta" + DDT (2.)	25	24	— 4	24	— 4	27,4	+ 9,5
γ-HCH + „hepta" + DDT (3.)	17,6	21,5	+22	21,5	+22	17,2	— 2,3
γ-HCH + „hepta" + DDT (4.)	17,6	14,3	—19	19,9	+13	19,5	+11
$\frac{\Sigma\|h\|}{n}$		± 14,5%		± 11,8%		± 6,3%	
$\frac{\Sigma h}{n}$		+ 1,5%		+ 5,7%		+ 2,9%	

Die Bestimmungen wurden mit Hilfe eines Polarographen, Typ Heyrovsky-V-301, mittels Galvanometern mit Grundempfindlichkeiten von $3{,}8 \cdot 10^{-9}$ bzw. $4 \cdot 10^{-9}$ durchgeführt, wobei die Polarogramme auf Forte Dokubrom Papieren registriert wurden. Die Daten der Kapillaren betrugen: $m_1 = 3{,}75$

mg/sec, $m_2 = 4{,}02$ mg/sec, $t_1 = 3$ sec, $t_2 = 2{,}7$ sec (in destilliertem Wasser, bei Spannung = 0). Bei der Methode mit den zwei Elektrodenpaaren wurde als Gegenelektrode eine gemeinsame Kalomel-Normalelektrode verwendet, die durch mit n KCl-Lösung gefüllten und an ihren Enden mit Agar-Stöpseln verschlossenen Brücken an die polarographischen Zellen angeschlossen waren.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, fällt der durchschnittliche Fehler lediglich im Falle der Anwendung der zwei Elektrodenpaare auf ein Maß, das für die Zwecke der praktischen Analysen im allgemeinen entspricht. Die durch nur eine Tropfelektrode durchgeführte Auswertung kann mehr als eine halbquantitative Methode betrachtet werden. Im Zusammenhange mit dem durch die Methode der zwei Elektrodenpaare erreichten durchschnittlichen Fehler von 6,3% sei hier bemerkt, daß sich dieser Wert auf die Bestimmung des HCH bezieht, das eine Welle von nicht reversiblem Charakter besitzt, und dessen Bestimmung auch in Abwesenheit von anderen störenden Stoffen mit einem Fehler von 3—4% behaftet ist.

Die $\Sigma h/n$ Werte weisen in allen drei Fällen ein positives Vorzeichen und damit einen einseitigen positiven Fehler auf, was mit aller Wahrscheinlichkeit darauf zurückgeführt werden kann, daß das Potentialbereich der Auswertung von dem Einfluß anderer Depolarisatoren, Verunreinigungen nicht vollständig frei war.

Letzten Endes kann festgestellt werden, daß die hier beschriebene Auswertungsmethode der zwei Elektrodenpaare in der analytischen Polarographie auch bei der Prüfung von solchen Gemischen brauchbare Ergebnisse liefert, die infolge der benachbarten Halbwellenpotentiale bzw. der sich erstreckenden Wellen der Bestandteile anders nicht polarographiert werden können. Die Bestimmung des Gamma-HCH in Gegenwart von Heptachlorcyklohexan und DDT stellt lediglich ein Beispiel dar, das zur praktischen Entwicklung der Methode auserwählt wurde. Zur Bestimmung des Gamma-HCH in mit DDT vermischten technischen Präparaten steht zur Zeit bereits ein anderes polarographisches Verfahren zur Verfügung [7]. Indessen kann die hier beschriebene Methode ohne wesentliche Änderung auch zur polarographischen Analyse von anderen Depolarisatorgemischen herangezogen werden. Außerdem kann die Methode der zwei Elektrodenpaare auch in der polarographischen Forschungsarbeit zur genaueren Untersuchung der Abhängigkeit der Stromstärke von den verschiedenen Faktoren verwendet werden, wobei durch die simultanen Aufnahmen die Konstanthaltung aller Faktoren, mit Ausnahme der Variablen, mehr gesichert werden kann.

Das zu den Aufnahmen mit den zwei Elektrodenpaaren erforderliche zweite Galvanometer und seine Zubehöre wurden mir von seiten des Forschungsinstituts für Konserven-, Fleisch- und Kälteindustrie, das Isomerengemisch des Heptachlorcyklohexans vom Laboratorium der Chemischen Werke „Hungária" zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen will.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Analyse von Gemischen, bei denen die polarographischen Wellen der einzelnen Bestandteile zusammenfließen, kann die übliche Auswertung nicht vollzogen werden. Von einzelnen speziellen Fällen abgesehen, stand zur Bestimmung der Bestandteile in diesen Gemischen keine Auswertungsmethode zur Verfügung. Durch Messung der Stromstärken unterhalb des Grenzstromes kann diese Aufgabe im allgemeinen gelöst werden. Die eine Bedingung der Anwendbarkeit dieser Auswertungsmethode, daß nämlich die Differenz der Stromstärken, die innerhalb der Welle eines Depolarisators zu zwei beliebigen Potentialwerten gehören, der Konzentration des betreffenden Depolarisators proportional seien, wird bei reversiblen Diffusionsvorgängen und bei irreversiblen Reaktionen mit reinem Reduktions- oder Oxydationscharakter stets erfüllt. Die zweite Bedingung der praktischen Anwendbarkeit der Methode, die Reproduzierbarkeit der Potentialwerte, kann am besten durch Einschaltung von zwei Elektrodenpaaren und zwei Galvanometern verwirklicht werden, wobei die zu prüfende und die Vergleichslösung gleichzeitig (simultan) polarographiert werden, und die Abweichung der Daten der beiden Tropfelektroden durch Vertauschen der beiden Elektroden eliminiert wird. Der durchschnittliche Fehler der Methode beträgt weniger als 7%.

LITERATUR

1. G. **Dragt**: Anal. Chem. **20**, 737 (1948).
2. V. **Cieleszky**, Gy. **Josepovits**: Magyar Kémiai Folyóirat, **56**, 199 (1950).
3. A. **Frisque**, V. W. **Meloche**, I. **Shain**: Anal. Chem. **26**, 471 (1954).
4. J. **Heyrovsky**: Sbornik I. mezinarodního polarografického sjezdu (Praze) **3**, 22 (1951).
5. A. **Tockstein**: Sbornik I. mezinárodního polarografického sjezdu (Praze) **3**, 727 (1951).
6. H. **Keller**, M. **Hochweber**, H. v. **Halban**: Helv. Chim. Acta **29**, 761 (1946).
7. S. **Wolf**: Z. anal. Chem. **142**, 189 (1954).

EVALUATION OF SUPERPOSED POLAROGRAMS ON THE BASIS OF THE MEASUREMENT OF CURRENT INTENSITIES BELOW THE LIMIT CURRENT

GY. JOSEPOVITS

(Research Institute for Plant Protection, Budapest)

Received September 28, 1953

Summary

The conventional method of evaluation is unsuited for the analysis of mixtures, when the polarographic waves of the components are superimposed. Beside certain special cases, no method of evaluation was evolved for the determination of this type. In general the problem may be solved by measuring the current intensities below the limit current. The precondition of applying this method of evaluation is that, within the wave of a given depolarisator, the difference between the current intensities pertaining to two voluntarily chosen potential values should be proportional to the concentration of the depolarisator in question. This condition is met in reversible diffusion processes and in irreversible reactions of purely reductive or purely oxydative type. Another prerequisite of practical applicability consists in the reproducibility of the potential values. This may be secured by using two pairs of electrodes with two galvanometers, simultaneously polarographing the reference solution and that to be tested. To eliminate the divergence of the data of the two dropping electrodes they must be exchanged. The mean error of the method is below 7%.

ОБ ОЦЕНКЕ НАЛОЖЕННЫХ ПОЛЯРОГРАММ НА ОСНОВАНИИ ИЗМЕРЕНИЯ НИЖЕПРЕДЕЛЬНОЙ СИЛЫ ТОКА

ДЬ. ЙОСЕПОВИЧ

(Институт по защите растений, г. Будапешт)

Поступило 28 сентября 1953 г.

Резюме

При анализе смесей, в которых полярографические волны отдельных компонентов сливаются, нельзя провести оценку полярограмм обычным методом. Несчитая отдельных специальных случаев, для таких полярограмм не были разработаны методы оценки. Измерением силы нижепредельного тока эту задачу можно решить вообще. Одна из предпосылок применения этого метода оценки — пропорциональность разницы силы тока двух любых потенциалов волны какого-нибудь деполяризатора к концентрации данного деполяризатора — осуществляется у обратимых диффузионных процессов и у необратимых реакций чисто восстановительного или чисто окислительного характера. Вторая предпосылка практического применения данного метода — воспроизводимость величин потенциалов — лучше всего осуществима включением двух пар электродов и двух гальванометров, когда полярографирование исследуемого и сравнительного растворов проводится одновременно, а расхождение между данными двух капельных электродов исключается заменой электродов. Средняя погрешность метода ниже 7%.

Gyula Josepovits, Budapest, II., Herman Ottó út 15.

BEITRÄGE ZUM MECHANISMUS DER LICHTABSORPTION VON CYANKOMPLEXEN

Á. **Kiss**, J. **Császár** und L. **Lehotai**

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 2. April 1957*

In seinen früheren Arbeiten hat **Kiss** [1, 2] eine umfassende Theorie des Mechanismus der Lichtabsorption der auf verschiedene Art gebundenen Komplexe gegeben, mit dem Bemerken, daß zur Untersuchung der Fragen der kovalenten Komplexe besonders die Cyan-Verbindungen der Übergangselemente geeignet sind. Deren eingehendere Behandlung ist die Aufgabe vorliegender Arbeit.

Um Wiederholungen betreffend der in der Lichtabsorption der auf verschiedene Art gebundenen Komplexe eine Rolle spielenden Anregungsvorgänge und deren Banden *a* bis *g* zu vermeiden, verweisen wir auf die erwähnten früheren Arbeiten [1, 2].

1. Struktur- und Termaufspaltungsfragen der Komplexe

Von der Anzahl der d-Elektronen des Zentralions abhängend, werden die Cyan-Komplexe der Übergangselemente nach der hexaedrischen (O_h), oktaedrischen (O_h), tetraedrischen (T_d) und planar-quadratischen (D_4) Anordnung ihrer Liganden gebildet (Abb. 1, F. 1—4). Die gruppentheoretischen Symbole der maximalen Symmetrie des Potentialfeldes der Komplexe sind in Klammern gesetzt. Werden bei einer oktaedrischen Anordnung die transstelligen Cyanionen in einem, von dem der vier anderen abweichenden Abstand gebunden, so ergibt sich Symmetrie D_{4h} (Abb. 1, F. 4). Im Falle verschiedener Bindungsabstände kann auch bei den übrigen Gruppen eine niedrigere Symmetrie auftreten.

Anlehnend an die übliche Theorie der Hybridisation der Molekularbahnen im Sinne von **Pauling** und **Sidgwick** [3—5] kann, nach der Auffassung von **Kiss** [1, 2], die Anzahl der zu erwartenden Banden *b*, durch folgende Annahmen erklärt werden:

1. Bei vollständiger Ausbildung von Molekularbahnen beeinflussen die an der d-Bahn platznehmenden Bindungselektronen die Ausbildung der Termaufspaltung des Zentralions.

---

* Vorgelegt auf der Sitzung der VII. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften am 6. Mai 1955.

2. Durch die Bindungselektronen werden auch die höheren, ein, zwei, drei, oder vier Niveaus der d-Bahn des Zentralions [3—4] besetzt (Tab. I).

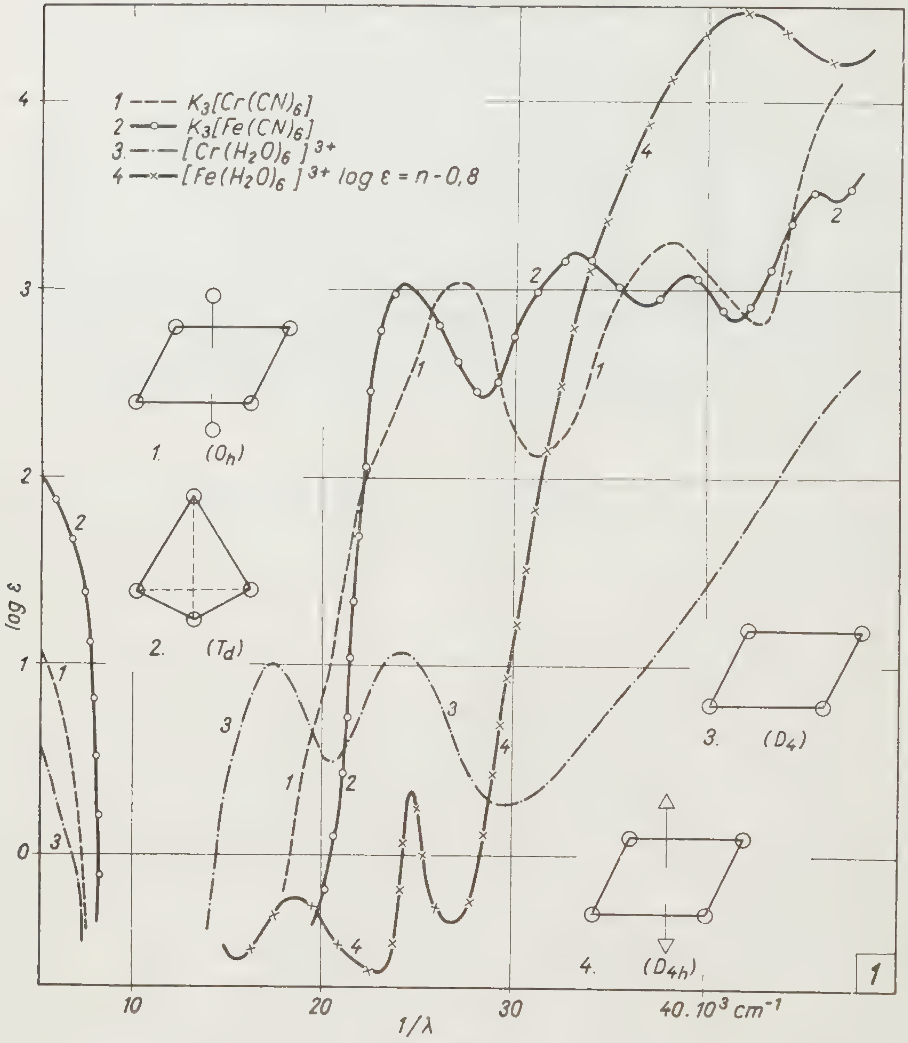


Abb. 1

Untersuchung der Röntgen-Absorptionsspektren hat diese Elektronenverteilungsmodelle bestätigt [20] (Abb. 2 Ib u. IIb, Abb. 4, Vb u. VIb).

Im Sinne der Bahnhybridisations-Theorie [3—5] erwartet man, daß die Komplexe nach einer solchen Koordinationszahl und räumlichen Anordnung gebildet werden, daß an jedem Niveau der d-Bahn des Zentralions mindestens ein ungepaartes d-Elektron des Zentralions vorliegen soll (Tab. I, No. I bis XIV.)

Wenn die kovalenten Komplexe ungepaarte d-Elektronen besitzen, deren Anzahl entsprechend sollten sie paramagnetisch sein (Tab. I, No. I—IV, VI—VIII. X—XI und XIII). Dies beachtend hat Kiss [1, 2] angenommen, daß bei diesen Komplexen die Termaufspaltung ebenso auftreten sollte, wie bei den auf elektrovalente Art gebundenen Komplexen. Wenn die Komplexe keine ungepaarte d-Elektronen besitzen (Tab. I, No. V, IX, XII und XIV), so werden

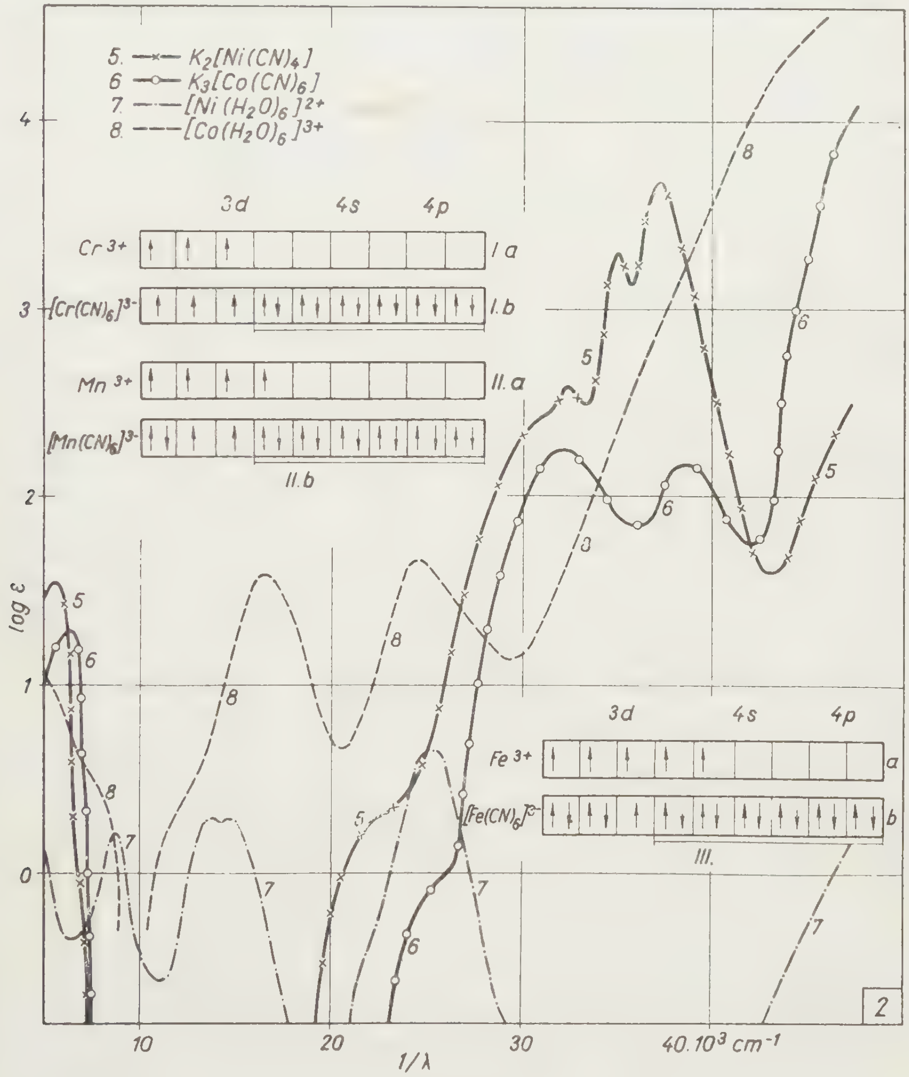


Abb. 2

Tabelle I

Kovalent					*Elektrovalent*				
Planar quadratisch ($d^2s^2p^4$)					*Planar quadratisch*				
	Σd	Term	D_4	C_{2v}		Σd	Term	D_4	C_{2v}
I.	4 (4)	^5D	3	4	I.	4 (4)	^5D	3	4
II.	5 (3)	^4F	4	6	II.	5 (5)	^6S	0	0
III.	6 (2)	^3F	4	6	III.	6 (4)	^5D	3	4
IV.	7 (1)	^2D	3	4	IV.	7 (3)	^4F	4	6
V.	8 (0)	^1S	0	0	V.	8 (2)	^3F	4	6

Oktaedrisch ($d^4s^2p^5$)							*Oktaedrisch*						
	Σd	Term	O_h	D_{4h}	C_{4v}	C_{2v}		Σd	Term	O_h	D_{4h}	C_{2v}	
VI.	3 (3)	^4F	2	4	4	6	VI.	3 (3)	^4F	2	4	6	
VII.	4 (2)	^3F	2	4	4	6	VII.	4 (4)	^5D	1	3	4	
VIII.	5 (1)	^2D	1	3	2	4	VIII.	5 (5)	^6S	0	0	0	
IX.	6 (0)	^1S	0	0	0	0	IX.	6 (4)	^5D	1	3	4	

Tetraedrisch (d^6s^2)					*Tetraedrisch*				
	Σd	Term	T_d	C_{2v}		Σd	Term	T_d	C_{2v}
X.	2 (2)	^3F	2	6	X.	2 (2)	^3F	2	6
XI.	3 (1)	^2D	1	4	XI.	3 (3)	^4F	2	6
XII.	4 (0)	^1S	0	0	XII.	4 (4)	^5D	1	4

Hexaedrisch ($d^8s^2p^6$)					*Hexaedrisch*				
	Σd	Term	O_h, T_d	D_{3d}		Σd	Term	O_h, T_d	D_{3d}
XIII.	1 (1)	^2D	1	2	XIII.	1 (1)	^2D	1	2
XIV.	2 (0)	^1S	0	0	XIV.	2 (2)	^3F	2	4

Anmerkungen: Σ d bedeutet die Zahl der d-Elektronen des Zentralions. In Klammern wurde die Zahl der ungepaarten d-Elektronen gesetzt. Unter den Gruppensymbolen findet man die Anzahl der erwarteten Banden *b*. In Klammern werden auch die Zahl der d-Elektronen der Bindungselektronen gesetzt.

sie diamagnetisch und somit sollten die Termaufspaltung und die Banden *b* ausfallen und nur die viel niedrigeren Interkombinationsbanden *c* auftreten.

Wegen der Besetzung der höheren Niveaus der d-Bahn mit Bindungselektronen werden die eigenen d-Elektronen des Zentralions auf den unteren ein, zwei, drei und vier Niveaus zusammengedrängt (Abb. 2—4, No. I—VI).

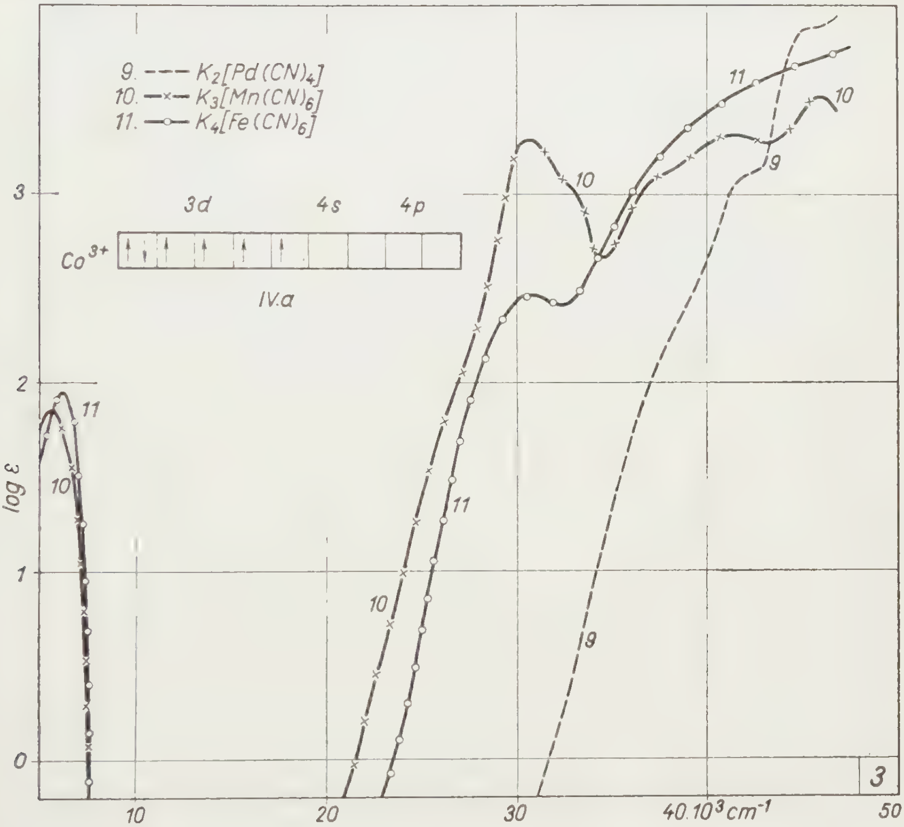


Abb. 3

Daher wird die Zahl der ungepaarten d-Elektronen allgemein eine andere sein bei kovalenter wie bei elektrovalenter Bindung (Tab. I). Dies beachtend hat Kiss [1, 2] versuchsweise den Grundterm deren Anzahl entsprechend gewählt. Damit sollte vorerst untersucht werden, ob diese Fundamentalannahme der Theorie zulässig ist.

In allen Fällen kommen die gewählten Grundterme, wenn auch mit einer anderen Multiplizität, unter den möglichen Termen des Gasions vor. Da bei gleichen, die Termaufspaltung bedingenden Faktoren die Art der Termaufspaltung von der Drehimpulsquantenzahl (*L*) des Terms abhängt, so wäre die Arbeitshypothese zulässig [15].

Es besteht aber ein beachtenswerter Unterschied zwischen den Elektronenanordnungen der elektrovalenten Verbindungen bzw. der kovalenten Cyan-Komplexe. Im Falle von mehreren d-Elektronen des Zentralions besetzen diese bei elektrovalenter bzw. bei kovalenter Bindung die höheren bzw. niedrigeren Niveaus der d-Bahn (Abb. 2—4, No. I—VI).

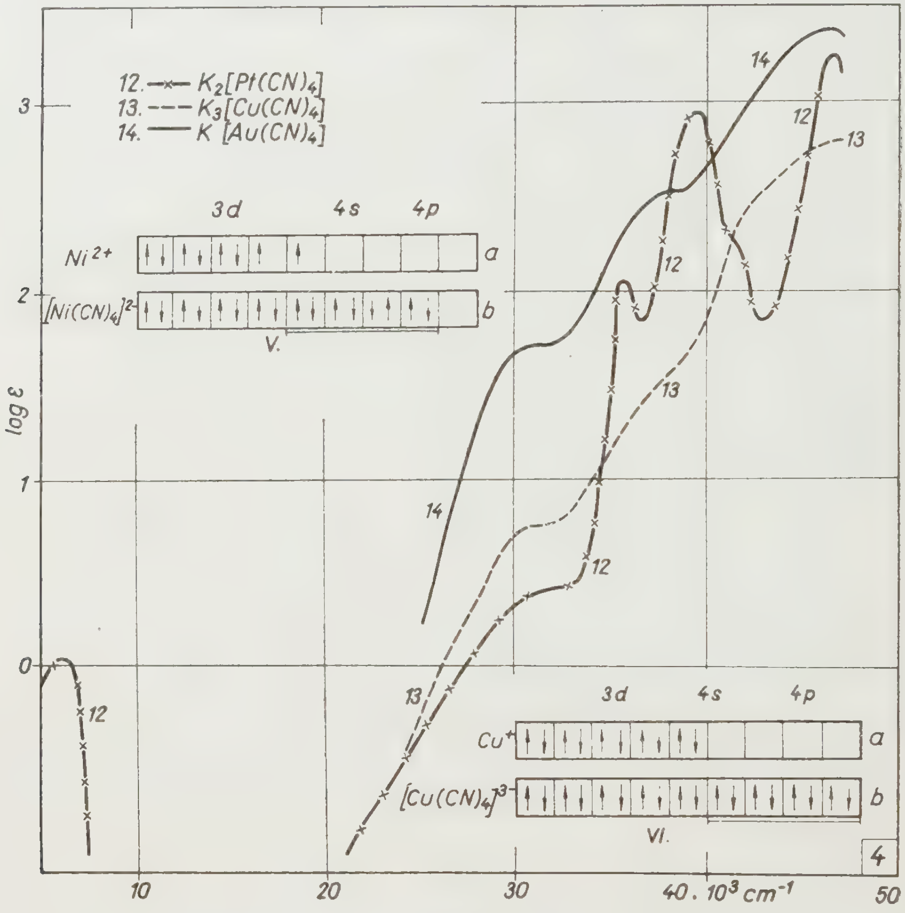


Abb. 4

BÖKE [22] gibt neuerdings andere Elektronenverteilungsmodelle an (Abb. 2, No. I—III) als SIDGWICK und PAULING [3]. Sie müssen gründlichst geprüft werden. Im Sinne des bereits Gesagten sind die folgenden Auseinandersetzungen an der Stelle :

Im elektrostatischen Felde der Liganden werden alle Terme des Gasions (*S* ausgenommen) von ihrer Drehimpulsquantenzahl (*L*) abhängend in verschiedenem Maße verschoben und aufgespalten. Bei kleineren Wechselwirkungen bilden die Termaufspaltungsprodukte der einzelnen Terme noch getrennte Gruppen. Im Falle von stärkeren Wechselwirkungen trifft dies nicht mehr zu [6, 14, 17]. Somit kann das tiefste Aufspaltungsprodukt eines höher liegenden Terms unter den Aufspaltungsprodukten des Grundterms des Gasions liegen. Um dies zu beweisen sind Berechnungen im Gang (Bán, Gilde).

Wegen des Naheliegens einzelner Aufspaltungsprodukte bzw. wegen der Konfigurationswechselwirkungen können wenigere Banden *b* freistehend auftreten, als erwartet wird. Somit sind Perturbationsrechnungen unvermeidlich. Streng genommen erwartet man also, daß durch die Versuchsdaten nur das Auftreten der Termaufspaltung der paramagnetischen Cyankomplexe bestätigt wird.

Die Leistungsfähigkeit der Perturbationsrechnungen [6, 11, 14, 17, 19] berücksichtigend scheint es angemessen, bei den diamagnetischen Komplexen versuchsweise auch eine entsprechende Methode der Molekularbahnen anzuwenden. Von Helmholtz und Wolfsberg [18] wurde bereits die LCAO-Methode, wenn auch ziemlich halbempirisch, zur Berechnung der Termwerte der diamagnetischen ClO_4^-, MnO_4^- und CrO_4^{2-} Komplexe benützt. Von solchen Berechnungen erwarten wir die Aufklärung des Entstehungsmechanismus der Banden *g*.

Wenn von den planar-tetragonalen Komplexen in trans-Stellung zwei Cyanionen elektrovalenter Art gebunden werden, so bleibt die Anzahl der ungepaarten d-Elektronen und so auch die Termaufspaltung unverändert. Werden aber die zwei Cyanionen kovalenter Art gebunden, so entstehen die Elektronenanordnungen **VII**, **VIII** und **IX** (Vgl. Tab. I.).

2. Die Lichtabsorption der Komplexe von Metallionen mit aufgefüllten äußeren Elektronenschalen

Bei den Cyano-Komplexen der Metallionen mit aufgefüllten äußeren Elektronenschalen (s^2p^6, $s^2p^6d^{10}$, $d^{10}s^2$) besetzen die Bindungselektronen die leeren äußeren Elektronenschalen, oder ist die Bindungsart elektrovalent.

Bei diesen Komplexen, unabhängig von ihrer Bindungsart, erwarten wir nur das Auftreten der Banden *d* und *f*. Wegen der großen Anregungsenergien der eigenen Elektronen des Zentralions können die Banden *a* in Lösungen nicht gemessen werden [1, 2]. Die Banden *e* des Cyanions liegen unter 200 mμ und werden durch das Kraftfeld des Komplexes nur unbeträchtlich nach den längeren Wellen hin verschoben.

Bei der Entstehung der Bande *d* spielt das Cyan-, bzw. das Zentralion als Elektronendonor bzw. Akzeptor eine Rolle [1, 2]

$$Me^{+n}(CN^-)_6 + h\nu \rightarrow Me^{+(n-1)} \cdot CN(CN^-)_5$$

Der Elektronenübersprung kann durch photochemische Vorgänge verfolgt werden. Bei einem Überschuß von Cyanionen muß man auch mit dem Elektronenübersprung

$$CN^{-} \cdot H_2O + h\nu \rightarrow CN \cdot H_2O^{-}$$

rechnen (Bande *f*).

Bei den Cyano-Komplexen der Ionen Zn(II), Cd(II), Hg(II), Ag(I) und Cu(I) kann der absteigende Ast der Elektronenübersprung-Banden *d* bis 300 mμ verfolgt werden (Abb. 4, K. 13). Die vorkommenden verwischten Banden gehören der Lichtabsorption der Hydrolysenprodukte an.

3. Die Lichtabsorption der Komplexe von Übergangselementen

In den Absorptionskurven der paramagnetischen Cyankomplexe der Übergangselemente treten außerhalb der erwähnten Banden *d* und *f* auch die Banden *b*, *c* und *g* auf. Bei den diamagnetischen Komplexen sind nur die Banden *d*, *f* und *g* festzustellen [1, 2].

Bei den diamagnetischen Co(III)- und paramagnetischen Cr(III)-Komplexen wurde das Auftreten der Termaufspaltungsbanden *b* anerkannt [13, 16]. Bei den Cyano-Komplexen werden diese Banden stark nach dem Kurzwellenbereich verschoben, außerdem sind sie viel höher als die Banden *b* der auf elektrovalente Art gebundenen Komplexe. Deshalb sollten die Banden mit gleicher Höhe und Lage, auch bei den übrigen paramagnetischen Cyano-Komplexen, als Banden *b* angesehen werden.

Betreffend der Lichtabsorption der hexaedrischen Komplexe (d^1 : Ti(III), V(IV) und d^2 : Ti(II), V(III), Mo(IV), W(IV)) liegen uns derzeit keine Versuchsdaten vor.

Da bei den oktaedrischen Komplexen der Metallionen mit d^3 Elektronen (Cr(III), V(II), W(III)), unabhängig von deren Bindungsart, ^4F der Grundterm ist, kann jene nach der Anzahl der Banden *b* nicht entschieden werden (Tab. I, No. VI).

Beim Hydrat des Cr(III)-Ions mit O_h-Symmetrie liegen die zwei erwarteten Banden *b* (1, 2) bei 586 und 414 mμ (Tab. II). Bei den elektrovalenten Komplexen mit gleicher Symmetrie liegen diese annähernd in gleicher Stelle [16]. In diesem Gebiet ist die Kurve des Cyano-Komplexes stark durchlässig, und erst bei 374 und 265 mμ erscheinen zwei viel höhere Banden *b* (Abb. 1, K. 1). Für den Grund so starker Bandenverschiebung geben die Perturbationsrechnungen von HARTMANN und KRUSE [17] keinen Aufschluß, sie müssen deshalb ergänzt werden (BÁN, GILDE).

Bei d^4 Elektronen (Mo(II), Mn(III), Cr(II)) können die Cyano-Komplexe verschiedene Struktur haben (Tab. I, No. I, VII und XII).

Beim oktaedrischen Cyano-Komplex von Mn(III) ist der Grundterm ^3F. Von den erwarteten zwei Banden *b* liegt eine freistehend bei 1800 mμ und die andere verwischt bei 380 mμ. Bei 515 mμ erscheint eine sehr niedrige Bande *c* (Abb. 3, K. 10). Die Banden *d* und *g* liegen bei 327, 270 und 244 mμ (Tab. II). Bei elektrovalenten Komplexen ist der Grundterm ^5D, welcher bei O_h-Symmetrie nur eine Bande *b* gibt.

Beim oktaedrischen Cr(II)-Komplex [7] sind zwei Banden *b* bei 383 und 320 mμ vorhanden. Die Aufnahme muß aber ergänzt und kontrolliert werden.

Bei d^5 Elektronen des Zentralions (Mn(II), Fe(III), Ru(III), Rh(IV), Ir(IV)) und bei O_h-Symmetrie des Komplexes (Tab. I, No. VIII) bleibt ein ungepaartes d-Elektron, somit sollte der Grundterm ^2D eine Bande *b* geben. Bei elektrovalenter Bindung, wegen fünf ungepaarten d-Elektronen, spaltet sich der Grundterm ^6S nicht auf, somit erscheinen nur die sehr niedrigen Banden *c* [1, 2].

Beim Fe(III)-Komplex liegt die hohe Bande *b* bei 420 mμ, und bei 590 mμ

Tabelle II

Σd	Komplex	Banden *b*				Banden *d—f*			Zitat
d^3	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	—	—	586 (0,82)	411 (0,88)	—	—	—	[1, 2]
d^3	$[Cr(CN)_6]^{3-}$	—	—	374 (3,06)	265 (3,26)	—	—	—	
d^4	$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$	—	—	475	—	—	—	—	[1, 2]
d^4	$[Mn(CN)_6]^{3-}$	1800 (1,86)	—	380 (~1,80)	—	327 (3,31)	270 (3,08)	244 (3,32)	
d^4	$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	—	—	450	—	—	—	—	[7]
d^4	$[Cr(CN)_6]^{4-}$	—	—	383	320	307	261	—	[7]
d^5	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	—	—	420 (3,02)	—	304 (3,20)	257 (3,08)	220 (3,53)	
d^6	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	1500 (—0,70)	950 (0,20)	—	300 (1,62)	—	—	—	[1, 2, 10
d^6	$[Fe(CN)_6]^{4-}$	1650 (1,93)	—	—	—	326 (2,46)	—	—	
d^6	$[Rh(CN)_6]^{3-}$	—	610	—	333	—	—	—	[7]
d^6	$[Co(H_2O)_6]^{3+}$		605 (1,57)	450 (1,66)	—	—	—	—	[12, 13]
d^6	$[Co(CN)_6]^{3-}$	1580 (1,24)	—	311 (2,22)	260 (2,14)	—	—	200 (4,27)	
d^8	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	1150 (0,24)	730 (0,30)	655 (0,28)	396 (0,66)	—	—	—	[1, 2]
d^8	$[Ni(CN)_4]^{2-}$	1840 (1,54)	—	—	—	310 (2,57)	286 (3,28)	269 (3,66)	
d^8	$[Pd(CN)_4]^{2-}$	—	—		—	—	238 (3,06)	220 (3,89)	
d^8	$[Pt(CN)_4]^{2-}$	—	—	—	—	282 (2,05)	254 (2,92)	216 (3,23)	
d^8	$[Au(CN)_4]^{-}$	—	—	—	—	323 (1,71)	264 (2,52)	217 (3,38)	
d^{10}	$[Cu(CN)_4]^{3-}$	—	—	—	—	320 (0,72)	—	215 (2,77)	

Anmerkungen: Die Bandenmaxima wurden in mμ angegeben. Unter diesen Zahlen findet man in Klammern gesetzt die log ε-Werte.

erscheint eine niedrige Bande *c* (Abb. 1, K. 2). Die Banden *d* und *g* liegen in dem kurzwelligeren Gebiet (Tab. II). Beim Hydrat des Fe(III)-Ions sind nur die Banden *c* vorhanden. Nach Berechnungen von SCHLÄFER [9] müssen acht Banden *c* vorliegen, von welchen vier Banden von dem absteigenden Ast der Bande *d* verdeckt werden.

Beim Mn(II)-Komplex von gleicher Struktur liegt die hohe Bande *b* bei 365, bei 323, 277 und 210 mμ erscheinen die Banden *g* und *d* (Tab. II). Beim Hydrat des Mn(II)-Ions treten nur die niedrigen Banden *c* auf [1, 2]. Im kristallinen Zustand konnte SCHLÄFER [9] alle acht erwarteten Banden *c* ausmessen.

Bei beiden Cyano-Komplexen kann also die Bindungsart entschieden werden.

Bei d^6 Elektronen des Zentralions sind keine ungepaarten d-Elektronen vorhanden (Tab. I, No. IX), somit sollte sich der Grundterm ^1S nicht aufspalten (Fe(II), Co(III), Ru(II), Pt(IV), Rh(III), Os(II), Ir(III), Pd(IV)). Bei elektrovalenter Bindung wegen vier ungepaarter d-Elektronen, gibt der Grundterm ^5D bei O_h bzw. D_{4h}-Symmetrie eine bzw. drei Banden *b* (Tab. I, No. IX).

Wegen des Ausfallens der Termaufspaltung ist die Kurve des Fe(II)-Komplexes zwischen 1200 und 400 mμ stark durchlässig. Bei 326 mμ erscheint die Bande *g* und bei noch kürzeren Wellenlängen treten die verwischten Banden *d* auf. Die in der Gegend von 2000 mμ erscheinende niedrige Bande kann einstweilen nicht erklärt werden (Abb. 3, K. 11). Beim Hydrat des Fe(II)-Ions, der D_{4h}-Symmetrie entsprechend, liegen die drei Banden *b* bei 1500, 950 und 300 mμ [1, 2]. Somit kann die Bindungsart entschieden werden.

Wie bei allen diamagnetischen Co(III)-Komplexen, so tritt auch bei dem Co(III)-Cyano-Komplex die Termaufspaltung auf. Bei 1580, 311 und 260 mμ liegen die drei Banden *b*. Beim Hydrat des Co(III)-Ions liegen jene Banden bei 605 und 405 mμ (Abb. 2, K. 8). In einer früheren Arbeit [13] wurde dieses anomale Verhalten der Co(III)-Komplexe besprochen.

Wegen der Zersetzlichkeit des Co(II)-Komplexes konnte seine Kurve nicht ausgemessen werden [8]. Somit liegen uns bei d^7-Elektronen des Zentralions (Co(II), Ni(III), Rh(II), Ir(II), Pt(III)) keine Versuchsdaten vor.

Bei d^8-Elektronen des Zentralions (Ni(II), Pd(II), Pt(II), Au(III)) entstehen nur planar-tetragonale diamagnetische Komplexe (Tab. I, No. V).

Wegen des Ausbleibens der Termaufspaltung ist die Kurve des Ni(II)-Komplexes in dem Erscheinungsgebiet der Banden *b* stark durchlässig. Die bei 1840 mμ erscheinende Bande kann einstweilen nicht erklärt werden. Bei 310, 286 und 269 mμ liegen die Banden *g* und *d* (Abb. 2, K. 7, Tab. II). Im Falle der elektrovalenten Bindung gibt der Grundterm ^3F zwei (O_h) bzw. vier (D_{4h}) Banden *b*. Somit kann die Bindungsart entschieden werden.

In dem Erscheinungsgebiet der Banden *b* sind auch die Kurven der Pd(II)-, Pt(II)- und Au(III)-Komplexe stark durchlässig (Abb. 3, K. 9; Abb. 4, K. 12 und 14).

Bei d^9-Elektronen des Zentralions können auf kovalente Art gebundene Komplexe nur bei Anregung eines d-Elektrons auf höherer Bahn gebildet werden. Statt dessen wird der Cu(I)-Komplex mit tetraedrischer Anordnung gebildet (Abb. 4, K. 13).

4. Die Meßmethode

Mit analysenreinen Präparaten von Merck wurden die Cyano-Komplexe nach den Literaturdaten [21] hergestellt und durch mehrmalige Umkristallisation gereinigt. Mit Beckmann DU Spektralphotometer wurden die Kurven bei Zimmertemperatur in zweimal destilliertem Wasser, mit 1,0, 0,1 und 0,01 cm langen Küvetten ausgemessen. Die Konzentration der Lösungen variierte zwischen 0,03 – 0,003 mol. Die Kurve des Mn(III)-Komplexes wurde bei HCN-Überschuß ausgemessen.

ZUSAMMENFASSUNG

In den Absorptionskurven der Metallionen mit aufgefüllten äußeren Elektronenschalen treten nur die hohen Elektronenübersprungsbanden *d* und *f* auf.

Bei den paramagnetischen Cyano-Komplexen der Übergangselemente tritt die Termaufspaltung den ungepaarten d-Elektronen entsprechend auf. Dagegen fallen bei den diamagnetischen Komplexen, den Co(III)-Komplex ausgenommen, die Termaufspaltungsbanden *b* aus.

Nach der üblichen Theorie der Hybridisation der Molekularbahnen ist (im Sinne von Pauling und Sidgwick) bei hexaedrischer, oktaedrischer, tetraedrischer und planar-tetragonaler Anordnung der Cyanionen die Anzahl der ungepaarten *d*-Elektronen des Zentralions bei kovalenter bzw. elektrovalenter Bindungsart allgemein eine andere. Somit kann nach der Anzahl der Termaufspaltungsbanden bzw. nach dem Ausfallen derselben die Bindungsart bzw. der Aufbau der Cyano-Komplexe entschieden werden.

Durch die vorliegenden Versuchsdaten wird unsere Arbeitshypothese, laut welcher die Termaufspaltung nach der Anzahl der in den Komplexen vorhandenen ungepaarten d-Elektronen der Zentralionen auftritt, bestätigt. Doch müssen die Grundvoraussetzungen der Arbeitshypothese auch durch Reflexionsspektren der kristallinen Komplexe bzw. durch quantenmechanische Berechnungen bekräftigt werden.

LITERATUR

1. Á. Kiss: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 37, 77 (1955); **7**, 367 (1956).
2. Á. Kiss: Acta Chim. Hung. **10**, 39, 373 (1956); **11**, 113 (1957); Hauptjahrestagung Chem. Ges. DDR 1954. (Akad. Verlag, Berlin) 1955, S. 45.
3. L. C. Pauling: The nature of the chemical bond. (New York) 1939.
4. S. K. Syrkin, M. E. Djatkina: Structure of the molecules. (London) 1950.
5. A. E. Martell, M. Calvin: Chemistry of the metal chelate compounds. (New York) 1952.
6. H. Hartmann, H. L. Schläfer: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas. **75**, 648 (1956).
7. R. Samuel, R. R. Despande: Z. Physik **80**, 395 (1933).
8. A. Rosenheim, I. Koppel: Z. anorg. allg. Chem. **17**, 35 (1948); H. Hayek: Z. anorg. allg. Chem. **38**, 240 (1904).
9. H. L. Schläfer: Z. Physik. Chem. N. F. **4**, 116 (1955).
10. Á. Kiss: Z. anorg. allg. Chem. **282**, 141 (1955).
11. H. Hartmann, H. L. Schläfer: Z. Naturforschung **6**a, 760 (1951).
12. G. Hartgrawes, L. M. Sutcliffe: Trans. Faraday Soc. **61**, 786 (1955).
13. Á. Kiss, J. Császár, L. Lehotai: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8**, 59 (1956).
14. H. Hartmann, M. Fischer-Wasels: Z. physik. Chem. N. F. **4**, 297 (1955).
15. T. Kelen: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8**, 109 (1956).
16. M. Linhard, M. Weigel: Z. physik. Chem. N. F. **5**, 9 (1955).
17. H. Hartmann, H. H. Kruse: Z. physik. Chem. N. F. **5**, 20 (1955).
18. M. Wolfsberg, L. Helmholtz: Z. Chem. Phys. **20**, 837 (1952).
19. H. Hartmann: Z. physik. Chem. N. F. **5**, 376 (1955).
20. Beemann und Mitarbeiter: Phys. Rev. **56**, 393 (1939); **61**, 455 (1942); J. Chem. Phys. **20**, 1298 (1952).

21. G. **Brauer**: Handb. präp. anorg. Chem. (Stuttgart) 1951;
F. V. D. **Crauser**, E. H. **Miller**: J. Am. Chem. Soc. **28**, 1133 (1906);
J. **Mayer**: Z. anorg. allg. Chem. **81**, 390 (1913).
W. **Biltz**: Z. anorg. allg. Chem. **170**, 161 (1928).
22. K. **Böke**: Z. physik. Chem. N. F. **10**, 59 (1957).

DATA TO THE MECHANISM OF LIGHT ABSORPTION OF CYANOCOMPLEXES

Á. KISS, J. CSÁSZÁR and L. LEHOTAI

(Institute of General and Physical Chemistry, University, Szeged)

Received April 2, 1957

Summary

Only the high electron leap bands occur in the absorption curves of the cyanocomplexes of metal ions with saturated external electron shell.

In the paramagnetic cyanocomplexes of the transition metals the term cleavage bands *b* corresponding to the number of unpaired d-electrons, appear whereas in the case of diamagnetic complexes, with the exception of cobaltic cyanide, these bands are lacking.

Accepting the conventional orbit hybridisation models of **Pauling** and **Sidgwick**, at a hexahedral, octahedral, tetrahedral and planar rectangular structure, the number of d-electrons in the case of a covalent bond differs from that existing with an electrostatic bond. This way, the type of bond and the structure of complex compounds can be established on the basis of the number of bands *b* or their absence, respectively.

The authors are of the opinion that the experimental data confirm their presumption that term cleavage occurs according to the number of unpaired d-electrons, which latter depends on the nature of the structure of complex.

As a further proof of the principles of the theory evolved it seems necessary to establish the reflexion spectra of the complexes and to carry out quantum mechanical calculations as well.

ДАННЫЕ К МЕХАНИЗМУ СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ ЦИАНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

А. КИШШ, Й. ЧАСАР и Л. ЛЕХОТАИ

(Институт обшей и физической химии университета, г. Сегед)

Поступило 2 апреля 1957 г.

Резюме

На кривых поглощения циановых комплексов ионов металлов с насыщенной наружной электронной оболочкой имеются полосы лишь с высоким перескоком электронов.

У парамагнитных циановых комплексов переходных металлов полосы расщепления терма *b* возникают соответственно числу нечетных электронов *d*, в то время как у диамагнитных комплексов — за исключением цианида кобальта — они отсутствуют.

Применяя обычные модели гибридизации траекторий Паулинга и Сидвича, при шестигранном, восьмигранном, четырехгранном и плоскостно-квадратном строении число нечетных электронов *d* вообще иное при ковалентном, чем при электростатическом способе связи. Следовательно, на основании числа полос *b* или же их отсутствия можно судить о типе связи и способе построения комплекса.

По мнению авторов полученные ими экспериментальные данные подтверждают предположение, что расщепление терма происходит соответственно зависящему от способа построения комплекса числу нечетных электронов *d*.

Для дальнейшего доказательства правильности соображений, изложенных в данной теории, желательно измерение рефлексионного спектра комплексов и проведение квантово-механических расчетов.

Prof. Dr. Árpád Kiss
József Császár } **Szeged, Rerrich Béla-tér**
Lajos Lehotai

ÜBER DIE ERZEUGUNG UND THERMISCHE BEHANDLUNG DES KATALYSATORENTRÄGERS γ-Al_2O_3

(KURZE MITTEILUNG)

K. SASVÁRI und A. ZALAI

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest, und Institut für Hochdruckforschung, Budapest)

Eingegangen am 17. Juli 1957*

Der Katalysatorenträger γ-Al_2O_3 wird durch thermische Dehydratation von Aluminiumhydroxyden hergestellt. Seine Beschaffenheit kann in einer wichtigen Hinsicht mit seiner spezifischen Oberfläche gekennzeichnet werden. Die Größe der spezifischen Oberfläche ändert sich teilweise mit der Korngröße des kristallinen Materials, hauptsächlich aber mit der Teilchengröße. γ-Al_2O_3 kann in verschiedener Korngröße erscheinen, je nach der Herkunft des Ausgangsmaterials und Art der Herstellung. Die Kristallkörner des γ-Al_2O_3 treten immer zu kleineren oder größeren porösen, miteinander zusammenhängenden Konglomeraten — sogenannten Teilchen — zusammen. Die aktive spezifische Oberfläche des Katalysatorenträgers in Hinsicht auf die katalysierende Reaktion ist nie gleich mit der Gesamtoberfläche der Kristallkörner, sondern mit jener freien Oberfläche der Teilchen, die von den in der Reaktion teilnehmenden Molekülen durch die Poren noch erreicht werden kann.

Die Autoren untersuchten die spezifische Oberfläche und Korngröße des Hydrargillits, Bayerits und unmittelbar ausgefällten Böhmits, und des von diesen Ausgangsstoffen hergestellten γ-Al_2O_3 um Auskunft zu erhalten, wie man stabilere Katalysatorenträger mit größerer spezifischen Oberfläche erhalten vermag. Die spezifische Oberfläche wurde mit dem BET-Verfahren [1] durch N_2-Adsorption und die Korngröße mit der Methode von JONES [2] aus der Interferenzlinienverbreiterung bestimmt.

Zur Untersuchung wurde Hydrargillit [3] mit langsamer Abscheidung und langer Kristallisationszeit hergestellt. Die Korngröße des Hydrargillits war in diesem Fall immer zwischen 150 und 200 Å, und sank bei der Umwandlung zu Böhmit, die bei einer Temperatur oberhalb 200° C stattfindet, auf 80 Å, gleichzeitig ergab sich die gemessene spezifische Oberfläche des Böhmits zu 140—150 m^2/g.

Nach unseren Untersuchungen nimmt die spezifischen Oberfläche des Katalysatorenträgers während der thermischen Behandlung stetig ab. Das ist leicht zu verständlich, da bei derselben Kristallmodifikation die Kristallkörner mit der thermischen Behandlung wachsen und zwar monoton. Bei der Strukturumwandlung, die der thermischen Behandlung nachfolgt, finden wir immer eine sprunghafte Verringerung der Korngröße, die aber in der gemessenen spezifischen Oberfläche keinen wahrnehmbaren Unterschied verursacht. Von Hydrargillit ausgehend finden wir, daß die Korngröße des γ-Al_2O_3 sich zwischen 60 und 65 Å einstellt, und zugleich fällt die spezifische Oberfläche immer unter 120 m^2/g.

---

* Vorgelegt von Z. CSŰRÖS am 8. November 1957.

Bayerit wurde durch Abscheidung mittels Kohlendioxyd hergestellt [4]. Bei der Dehydratation verhält sich diese kristalline Modifikation in vieler Hinsicht ähnlich wie Hydrargillit.

Bei der Herstellung von Böhmit wurde das Verfahren der raschen und kalten Ausscheidung nach BILTZ [5] befolgt. Dabei konnte man immer sehr feines kristallines Material erhalten, dessen Korngröße 38—40 Å nicht sehr überschreitet, während die spezifische Oberfläche meistens 210 m^2/g erreicht. Daraus entsteht bei der Dehydratation ein γ-Al_2O_3 meist mit der Korngröße von 35—40 Å, und eine spezifische Oberfläche von 200 m^2/g. Schon bei 350° C wurde nur γ-Al_2O_3 erhalten, und durch eine dauernde thermische Behandlung bei 500° C wuchs die Korngröße nur bis 50 Å, doch fiel die spezifische Oberfläche selten unter 160 m^2/g. So ist es leicht verständlich, daß man von unmittelbar gefälltem Böhmit ein γ-Al_2O_3 bekommt, das im Vergleich mit einem aus Hydrargillit und Bayerit erhaltenen γ-Al_2O_3 eine wesentlich größere spezifische Oberfläche und Stabilität aufweist.

Es ist merkwürdig, daß gemäß der Umwandlungstemperatur von γ-Al_2O_3 zu α-Al_2O_3, Bayerit mehr dem unmittelbar gefällten Böhmit ähnelt, da sich die Umwandlung des Hydrargillits schon zwischen 950 und 1050° C vollständig abspielt, dagegen beginnt sie bei Bayerit und unmittelbar gefälltem Böhmit oberhalb 1150—1200° C. Die Ursache dieser Erscheinung ist bisher noch nicht bekannt, es ist aber sehr wahrscheinlich, daß Verunreinigungen und die verschiedene Kationenverteilung, die bei den verschiedenartig hergestellten γ-Al_2O_3-Proben vorherrscht, eine große Rolle spielen.

Die monotone Verringerung der spezifischen Oberfläche, die bei der thermischen Behandlung auftritt, ist durch das Anwachsen der Korngröße unmittelbar verständlich. Daß aber die Korngrößenverringerung bei den Strukturumwandlungen keinen Einfluß auf die Oberfläche ausüben kann, bestätigt offenbar, daß die spezifische Oberfläche unmittelbar mit der Teilchengröße zusammenhängt, die bei der Strukturumwandlung sich nicht verändern kann.

Diese Voraussetzung erscheint unmittelbar gerechtfertigt zu sein, wenn wir die Pseudomorphose, die bei der thermischen Dehydratation der Aluminiumhydroxyde erscheint, berücksichtigen. Wie es die Verfasser schon an anderer Stelle [6] beschrieben, kann der Wasserverlust bei der thermischen Dehydratation modellartig so gedacht werden, daß dichtgepackte Anionebenen aus dem Gitter austreten, und das Gitter senkrecht zu den dichtgepackten Anionebenen zusammenschrumpft, ohne daß die einzelnen Körner sich in äußerer Form und Größe ändern. Daraus folgt, daß nach der Dehydratation die Kristallkörner aus locker zusammenhängenden, mit einander kristallographisch parallel orientierten Körnchen bestehen, ohne Änderung ihrer äußeren Form und Größe. In solcher Auffassung kann die Korngrößeverminderung auf die spezifische Oberfläche und äußere Gestalt der Kristallitteilchen keinen Einfluß haben. Aber selbstverständlich ändert sich die spezifische Oberfläche dann, wenn sich die Kristallkörner bei der thermischen Behandlung vergrößern. Dieses Wachstum geschieht auf Kosten der benachbarten Körner, und so kann angenommen werden, daß bei der thermischen Behandlung die spezifische Teilchenoberfläche einerseits glatter wird, und andererseits einige Poren für die in der katalysierten Reaktion teilnehmenden Moleküle undurchlässig werden.

LITERATUR

1. S. Brunauer: The Adsorption of Gases and Vapors (Princeton University Press, Princeton) 1945, p. 286.
2. F. W. Jones: Proc. Roy. Soc. **166**, 16 (1938).
3. L. Havestadt, R. Fricke: Z. anorg. allg. Chem. **188**, 379 (1930).
4. R. Fricke, P. Jucaitis: Z. anorg. allg. Chem. **191**, 132 (1930).
5. W. Biltz, G. A. Lehrer, K. Meisel: Z. Anorg. allg. Chem. **172**, 292 (1928).
6. K. Sasvári, A. Zalai: Acta Geol. Hung. **4**, 415 (1957).

Kálmán Sasvári, Budapest XIV. Hungária körút 114.
András Zalai, Budapest XI. Gellért tér 4.

INDEX

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE. POLAROGRAPHIE. CHROMATOGRAPHIE
INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY. POLAROGRAPHY. CHROMATOGRAPHY

M. Freund, P. Benedek, A. László and L. Szepesy: Continuous Gas Chromatography, I. Pure Acetylene Recovery from the End Gas of the Partial Oxidation of Methane 3

P. Benedek and L. Szepesy: Continuous Gas Chromatography, II. Investigation of Dynamic Adsorption on Fixed and Moving Carbon Beds 19

P. Benedek and L. Szepesy: Continuous Gas Chromatography, III. Investigations of Adsorption Equilibria of Acetylene-Carbon Dioxide Mixtures 31

L. J. Csányi: Über die Reaktion der Molybdat-Ionen und des Wasserstoffperoxyds, I. Über die Struktur von Peroxymolybdat-Ionen 69

L. J. Csányi: Über die Reaktion der Molybdat-Ionen und des Wasserstoffperoxyds, II. Die Reaktion zwischen Polymolybdat-Ionen und Wasserstoffperoxyd 79

Z. Nagy: Evaluating Procedures Employed in the Method of Successive Addition of the Spectral Analysis 107

Gy. Josepovits: Über die Auswertung superponierter Polarogramme auf Grund von Messung der unter dem Grenzstrom liegenden Stromstärken 211

PHYSIKALISCHE CHEMIE. KATALYSE — PHYSICAL CHEMISTRY. CATALYSIS

Z. Csűrös and J. Petró: Investigations on Catalysts, XVI. Autoxidation of Ascorbic Acid as a Function of pH Values in the Presence of Various Alkalies 95

Á. Kiss: Beiträge zur Lichtabsorption der Chelat-Komplexe, I. Theorie der Lichtabsorption 141

G. Rienäcker: Elektronenbindung in festen Katalysatoren und ihre Beziehung zu den katalytischen Eigenschaften 173

Á. Kiss, J. Császár und L. Lehotai: Beiträge zum Mechanismus der Lichtabsorption von Cyankomplexen 225

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

I. Rusznák, I. Géczy and M. Répási: Synthetic linear polymers, III. Preparation of Polyethyleneglycol Maleate Phthalate Methylmethacrylate Copolymers Setting at Room Temperature, and Investigation of some of their Properties 61

G. Zemplén und I. Dőry: Untersuchung der Katalysator-Promotor-Wirkung bei der dehydrierenden Darstellung von Nitrilen 89

J. Nyilasi und É. Vargha: Über den Kupferkomplex des Glykokolls 113

T. Horváth, L. Toldy und L. Vargha: Synthese des Isonicotinsäurehydrazids 197

L. Toldy et I. Fabricius: Quelques nouvelles synthèses de la chlorpromazine 203

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL TECHNOLOGY

J. Varga and V. Hesp: Desulphurisation of Gas Oil Distillates by Adsorption Method.. 43

J. Varga, V. Hesp and É. Kocsis: Thermal Stability of Sulphur Compounds of a Gas Oil Distillate from Nagylengyel 125

J. Varga, I. Szebényi and É. Kocsis: Catalytic Hydrogenation of the Sulphur Compounds of a Sulphur-containing Mineral Oil Distillate 133
D. Ivanoff, Chr. Ivanoff, N. Marécoff et Il. Ognianoff: Sur une méthode de dosage de l'huile essentielle des fleurs de la *Rosa Damascena* Mill en vue de sa sélection 163
K. Sasvári und A. Zalai: Über die Erzeugung und thermische Behandlung des Katalysatorenträgers γ-Al_2O_3 (Kurze Mitteilung) 237

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ–ПОЛЯРОГРАФИЯ -ХРОМАТОГРАФИЯ

М. Фрайнд, П. Бенедек, А. Ласло и *Л. Сепеши:* Газовая хроматография непрерывного действия, I. Извлечение чистого ацетилена из конечного газа неполного окисление метана 3
П. Бенедек и *Л. Сепеши:* Газовая хроматография непрерывного действия, II. Исследования динамической адсорпции на подвижном и неподвижном слоях угля 19
П. Бенедек и *Л. Сепеши:* Газовая хроматография непрерывного действия, III. Исследование адсорпционного равновесия смеси ацетилена и двуокиси углерода 31
Л. Й. Чаньи: О реакции ионов молибдената и перекиси водорода, I. Строение ионов пероксимолибдената 69
Л. Й. Чаньи: О реакции ионов молибдената и перекиси водорода, II. Реакция ионов полимолибдената и перекиси водорода 79
З. Надь: Приемы оценки применяемые при методе стипенчатой добаки в спектральном анализе 107
Дь. Йосепович: Об оценке наложенных полярограмм на основании измерения нижепредельной силы тока 211

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ–КАТАЛИЗ

З. Чюрёш и *Й. Петро:* Исследования с катализаторами, XVI. Самоокисление аскорбиновой кислоты в зависимости от исходной величины pH, под действием различных щелочей 95
А. Кишш: Данные о светопоглощении комплексов хелата, I. Теория светопоглощения 141
Г. Ринекер: Электронная связь в твердых катализаторах и ее отношение к каталитическим свойствам 173
А. Кишш, Й. Часар и *Л. Лехотаи:* Данные к механизму светопоглощения циановых комплексов 225

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Руснак, И. Геци и *М. Репаши:* Синтетические линейные полимеры, III. Получение сополимеры состоящий из етиленового гликоля полиэфира малеатного-фталового кислоты-метилметакрилата затверждаршихся при комнатной температуре, и исследования их нескольких свойств 61
Г. Земплен и *И. Дэри:* Изучение действия промотёров катализатора при дегидратационном получении нитрилей 89
Й. Ньилаши* и *Э. Варга: **о медном комплексе гликокола 113**
Т. Хорват, Л. Толди и *Л. Варга:* Синтез гидразида изоникотиновой кислоты 197
Л. Тольди и *И. Фабрициуш:* Несколько новых синтезов хлорпромазина 203

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Й. Варга и *В. Хесп:* Обессеривание дестиллатов газового масла методом адсорпции 43
Й. Варга, В. Хесп и *Э. Кочиш:* Термостабильность серосоединений дестиллата надьлендьелского газового масла 125
Й. Варга, И. Себени и *Э. Кочиш:* Разложение серных соединений нефтянного дестиллата, содержащего большое количество серы, методом каталитического гидрирования 133
Д. Иванов, Хр. Иванов, Н. Мареков и *Ил. Огнянов:* Метод для определения эфирного масла в цветках **Rosa Damascena Mill**, с особым вниманием на селекцию 163
К. Шашвари и *А. Залаи:* о приготовлении и термической обработке носителя катализаторов γ-Al_2O_3 (краткое сообщение) 237

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója
Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1957. X. 22. — Terjedelem: 21,25 (A/5) ív, 84 ábra

43757/58 — Akadémiai Nyomda, Budapest, V., Gerlóczy utca 2. — Felelős vezető: Bernát György

USE OF OXY-NITRO-CHALCONES IN MICROANALYSIS

QUICK DIRECT DETECTION OF ALKALI EARTH METALS; DETECTION OF Ca(II) IN THE PRESENCE OF Sr(II) AND Ba(II)

GY. ALMÁSSY, I. DEZSŐ and T. SZÉLL

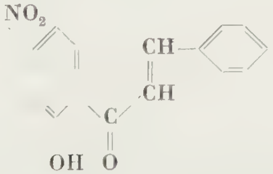
(Institut of Medical Chemistry, Medical University, Debrecen, and Institute of Applied Chemistry, University, Szeged)

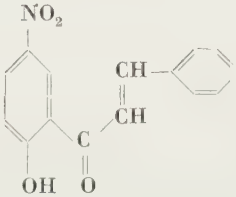
Received June 6, 1955*

Of the new nitro-chalcones containing atomic groups favourable from an analytical point of view, recently prepared by SZÉLL and BAJUSZ [1], 2′-oxy-4′-nitro-chalcone (I) and 2′-oxy-5′-nitro-chalcone (II) were subjected to investigations since, owing to their ketone group and phenolic hydroxyl group, both are capable of forming chelate complexes.

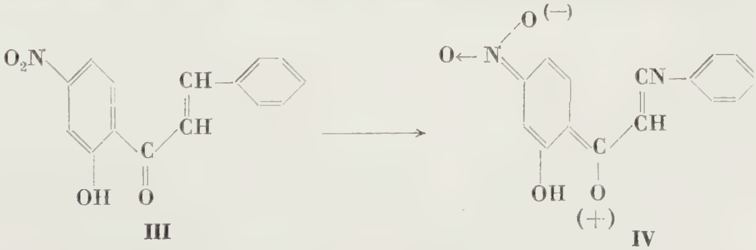
At first, solutions of both oxy-nitro-chalcones in ethanol and acetic acid were used. As, however, these solutions proved to be too dilute from an analytical point of view, and chalcones precipitated on the addition of water, it seemed advisable to apply solutions in acetone and chloroform, respectively.

Acid and neutral solutions of metal ions gave, with the chalcons in question, neither colour reactions nor precipitates, whereas certain metal ions formed with them coloured products and, respectively, precipitates in an alkaline or ammoniacal solution.


I


II

When treated with alkalies or ammonia, oxy-nitro-chalcones showed colourations, due to the formation of quinoidal structure (III, IV).


III IV

---

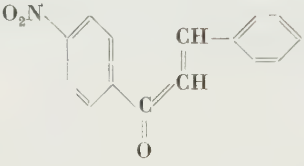
* Presented December 9, 1955 by E. SCHULEK.

In an acetonic solution the intensity of the formed red colour prevents the observation of the developed red metal complex. With the chloroformic solution of the reagent, however, the coloured chalcone developed under the action of alkali or ammonia, is redissolved in the aqueous phase, and does not interfere with the observation of the coloured metal complex, either in the aqueous or in the chloroformic phase.

The problem arose what complex forms, when metal ions react in an alkaline solution with chalcones of quinoidal structure, since the prerequisites of chelate formation are suspended during enolisation.

On dealing with this problem, of metal ions, the reactions of Ca^{2+} and Co^{2+} were investigated with chalcones containing various substitutes. While Ca^{2+} gave with 2′-oxy-4′-nitro-chalcone in an alkaline solution an orange-red precipitate, Co^{2+} formed in an ammoniacal solution a red compound readily soluble in chloroform.

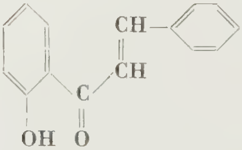
As regards the structure of the formed compounds, it may be presumed that molecular compounds develop, as data of literature [2] refer to molecular compounds of unsaturated ketones. However, when molecular compounds form, the phenolic hydroxyl does not participate in developing this compound. In this case, a hydroxyl-free chalcone, as 4′-nitro-chalcone (**V**) should react with calcium and cobalt ions as well under formation of molecular compounds.



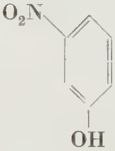
V

In contrast, 4′-nitro-chalcone gave no precipitates or colour reactions with calcium or cobalt ions, thus excluding the formation of molecular compounds.

Tests carried out with 4′-nitro-chalcone proved the role in this reaction of the phenolic hydroxyl group. As a further step, the reaction of calcium and cobalt ions with 2′-oxy-chalcone (**VI**) containing no nitro-group was examined.



VI

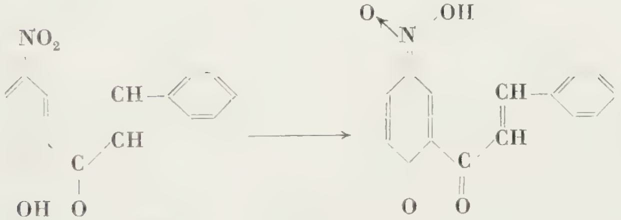


VII

This series of investigations gave negative results, indicating that the presence of either carboxyl or phenolic hydroxyl groups alone, is unsatisfactory for the formation of precipitates or colourations.

As a result of tests conducted with 4′-nitro-chalcone and 2′-oxy-chalcone, it can be stated that phenolic hydroxyl and nitro-groups participate equally in developing the complex. The role of carboxyl group in complex formation was confirmed by tests with m-nitrophenol (**VII**) which showed no reaction with calcium or cobalt ions.

In the case of 2′-oxy-4′-nitro-chalcone presumably not the quinoidal form (**IV**), but the form containing carboxyl group (**III**) reacts, and the developed metal chelate suppresses enolization. This presumption is confirmed by the fact that 2′-oxy-5′-nitro-chalcone (**VIII**) similarly forms in an alkaline solution a precipitate with calcium ions and a colouration with cobalt ions.



VIII **IX**

As the quinoidal form (**IX**) of this oxy-nitro-chalcone does not contain phenolic hydroxyl group, essential for the development of complex, the reactions of the compound with metal ions must also be ascribed to the form containing carboxyl group (**VIII**).

On the basis of the experimental results, the conclusion was drawn, that all three functional groups mentioned participate in the formation of the complexes of oxy-nitro-chalcones with metal ions, and that the formation of complexes with the ketonic form of chalcones take place.

Studying the reaction between oxy-nitro-chalcones and calcium ions yielding precipitates, it was observed, that on raising the amount of chalcone under otherwise identical concentrations of calcium ion, the quantity of precipitate also increases, and further, that the colour of the precipitate becomes darker. It must be noted that throughout the present tests, chalcone was in excess referring to the calcium ion, thus the filtrate obtained after filtering the precipitate did not contain calcium ions. The increase of the quantity and the darkening of the colour of the precipitate obviously indicate that certain quantities of excess chalcone are adsorbed by the precipitate, depending upon chalcone concentration. Considering the fact that the colour of the precipitate becomes dark, it can be presumed that the quinoidal form is adsorbed.

With the aim of clearing up the structure of oxy-nitro-chalcone complexes preliminary tests were conducted, which indicated the metal ions forming soluble coloured complexes or coloured precipitates with both oxy-nitro-chalcones examined. These tests with a 0,3% chloroformic solution of chalcones were conducted in the following way. About 5 ml of the solution to be tested was treated in a test tube with 0,5 ml of chloroformic chalcone solution, then 0,5 ml of concentrated ammonia and, respectively, 1—2 ml of 5% sodium hydroxide added, the tubes vigorously shaken and after a short interval (separation of two phases) the colour or precipitate formation observed. When distilled water was used in place of test solution, the aqueous phase alone showed the pale orange-red colour of chalcone.

Tests carried out with various cations showed the following reactions :

1) Red product in the aqueous phase ; red colouration in dilute-solution, red precipitate in the concentrate solution.

2) Red colouration (not precipitate) in the chloroformic phase.

3) Yellow and, respectively, orange-red precipitate mainly appearing in the chloroformic phase.

In the course of the present investigations 2′-oxy-4′-nitro-chalcone proved to be substantially more active, and its reactions with metal ions more sensitive than those of 2′-oxy-5′-nitro-chalcone.

Reactions of cations with 2′-oxy-4′-nitro-chalcone classified in the three types mentioned, are summarized in Table I.

Table I

Cation :	Alkalified with					
	NH_4OH			NaOH		
	1	2	3	1	2	3
Sn^{2+}	red	—	—	red	—	—
Fe^{2+}	—	—	—	red	—	—
Co^{2+}	—	red	—	—	—	—
Ni^{2+}	—	red	—	—	—	—
Pb^{2+}	—	orange-red	—	—	—	—
Ca^{2+}	—	—	orange-yellow precipitate	—	—	orange-red precipitate
Sr^{2+}	—	—	orange-yellow precipitate	—	—	orange-red precipitate
Ba^{2+}	—	—	orange-yellow precipitate	—	—	orange-red precipitate
Mg^{2+}	—	—	orange-yellow precipitate	—	—	orange-red precipitate

It can be seen in Table I, that cations reacting with chalcone are all divalent and no reaction takes place with cations of valences exceeding two.

The reaction of 2′-oxy-4′-nitro-chalcone with following cations has also been tested: Zn^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, V^{5+}, Ti^{4+}, Fe^{3+}, Mo^{6+}, Bi^{3+}, Ag^{+}, U^{6+}, Cr^{3+}, Ge^{4+}, Ce^{4+}, Ce^{3+}, Th^{4+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Hg^{2+}, K^{+}, Li^{+}. These cations did not react with the mentioned chalcone, or when they reacted, only the corresponding hydroxide precipitated and appeared in the aqueous phase.

The results of sensitivity tests of cations listed in Table I are indicated by Table II.

Table II

Cation:	Limit of detection, micrograms in 5 ml of test solution, in ammoniacal solution	in sodium hydroxide solution
Sn^{2+}	reacts solely in concentrated solution	50
Fe^{2+}	—	20
Co^{2+}	5	—
Ni^{2+}	10	—
Pb^{2+}	80	—
Ca^{2+}	20	10
Sr^{2+}	20	10
Ba^{2+}	20	10
Mg^{2+}	30	20

It is clearly visible in Table II that the sensitivity of reactions is satisfactory from an analytical point of view, mainly with alkali earth metals where 10—20 micrograms may be detected as coloured precipitates. On this basis, 2′-oxy-4′-nitro-chalcone proved to be suitable for the quick and specific detection of alkali earth metals.

Detection of alkali earth metals

Table I shows that in a solution of sodium hydroxide only alkali earth metals (Ca, Sr, Ba, Mg) form precipitates with 2′-oxy-4′-nitro-chalcone which appear in the chloroformic phase. This reaction of a specific nature served as a basis of our method evolved for the quick direct detection of alkali earth metals in the presence of the accompanying cations.

The detection is carried out as follows. About 5 ml of the slightly acid test solution is treated in a test tube with 0,5 ml of chloroformic chalcone solution and 1—2 ml of 5% sodium hydroxide solution, shaken and allowed to stand. If the chloroformic phase does not separate in one minute, no alkali earth metal is present in the test solution. Obviously, metal hydroxides precipitated in the aqueous phase, but this does not interfere with the detection. When alkali earth metals are present, apparently the chloroformic phase does not separate, and, respectively, the precipitate formed with chalcone sedimented at the bottom of the test tube, covering the chloroformic phase. A minimum quantity of alkali earth metals (50 μg in the case of Ca, Sr, Ba, and 150 μg in the case of Mg) is necessary to prevent the observability of separation of the chloroformic phase.

The test can be carried out in a few minutes. It lends itself mainly to informative purposes, indicating whether a solution contains certain alkali earth metals or not. Other cations do not interfere with these test, even if they yield precipitates with alkalies, since these precipitates are located above and not inside the chloroformic phase.

Of anions, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, SO_4^{2-} and BO_3^{3-} did not interfere with the test whereas phosphate, acetate and tartrate ions should not be present in quantities exceeding 10 mg. The evaluation of the test becomes uncertain in the presence of more than 15 mg of metal ions in 5 ml of test solution.

Detection of Ca^{2+} in the presence of Sr^{2+} and Ba^{2+}

Since Sr^{2+} and Ba^{2+} as well give the reactions shown by Ca^{2+}, the identification of this latter can only be carried out when Sr and Ba are separated. The reaction with ammonium chloride and potassium ferrous cyanide is suitable for the direct detect ionof Ca^{2+} only in a concentrated solution.

However, it was found that 2′-oxy-4′-nitro-chalcone can be used for the detection of Ca^{2+} in the presence of Sr^{2+} and Ba^{2+}. Although all three ions react with identical sensitivities with chalcone, the reactions of Sr^{2+} and Ba^{2+} may be suppressed in an ammoniacal solution in the presence of sodium cyanide as complex forming agent.

The detection is conducted in the following way. About 5 ml of slightly acid test solution is treated in a test tube with 0,5 ml of chloroformic chalcone solution, 0,5 ml of concentrated ammonia and about 0,3 g of solid sodium cyanide, and shaken. In the presence of Ca^{2+} an orange-yellow precipitate forms in the chloroformic phase, whereas no precipitate appears in the absence of Ca^{2+}, the chloroformic phase separating from the aqueous one in about half a minute.

It is practical to dissolve in dilute hydrochloric acid the carbonate obtained at the precipitation of the cations of class IV, and to conduct the test with this solution.

This method of detecting Ca^{2+} is not affected by the presence of Sr^{2+} and Ba^{2+}, or of cations of classes I, II and III (excepting Hg^{2+}) since hydroxides formed under the action of ammonia are located in the aqueous phase. Of the class V of cations, only Mg^{2+} interfered with the detection, as it could not be masked by sodium cyanide.

It is essential that at least 100 micrograms of Ca^{2+} be present in 5 ml of the test solution. Great quantities of ammonium salts interfere with the method, in that they dissolve the precipitate of Ca^{2+} formed with chalcone.

SUMMARY

On studying 2′-oxy-4′-nitro-chalcone as an analytical reagent, the authors established that it forms in an alkaline solution colour reactions and coloured precipitates, respectively, with various metal ions. According to experimental results, all three functional groups of the chalcone participate in the formation of the complex.

A quick direct method was evolved for the detection of alkali earth metals in the presence of other metal ions.

2′-oxy-4′-nitro-chalcone proved to be suitable for the detection of Ca^{2+} in the presence of Sr^{2+} and Ba^{2+}.

LITERATURE

1. T. Széll, S. Bajusz: Magyar Kém. Folyóirat **60**, 5 (1954).
2. P. Karrer: Lehrbuch d. org. Chemie (Leipzig) 1950. p. 566.

VERWENDUNG DER OXY-NITRO-CHALKONE IN DER MIKROANALYTIK

Ein rascher unmittelbarer Nachweis der Erdalkalimetalle: Nachweis von Ca(II) neben Sr(II) und Ba(II)

GY. ALMÁSSY, I. DEZSŐ und T. SZÉLL

(Institut für Medizinische Chemie der Medizinischen Universität, Debrecen, und Institut für Angewandte Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 6. Juni 1955

Zusammenfassung

Es wurde im Laufe von Untersuchungen über 2′-Oxy-4′-nitro-chalkon als analytisches Reagens festgestellt, daß dieses Reagens in einer alkalischen Lösung mit verschiedenen Metallionen Farbreaktionen bzw. gefärbte Niederschläge gibt. Nach den Versuchsergebnissen sind alle drei funktionellen Gruppen des Chalkons bei der Komplexbildung beteiligt.

Verfasser entwickelten eine rasche und unmittelbare Methode für den Nachweis der Erdalkalimetalle neben anderen Metallionen.

Es wurde bestätigt, daß 2′-Oxy-4′-nitro-chalkon für den Nachweis von Ca(II) neben Sr(II) und Ba(II) besonders geeignet ist.

ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИ-НИТРО-ХАЛКОНОВ В МИКРОАНАЛИТИКЕ

Быстрый, непосредственный метод обнаружения щёлочноземельных металлов; обнаружение Ca(II) при совместном присутствии Sr(II) и Ba(II).

ДЬ. АЛЬМАШШИ, И. ДЕЖЁ и Т. СЕЛЛЬ

(Институт медицинской химии Медицинского университета, г. Дебрецен, и Кафедра прикладной химии Университета, г. Сегед)

Поступило 6 июня 1955 г.

Резюме

При изучении 2′-окси-4′-нитро-халкона в качестве аналитического реактива, установлено, что в щелочном растворе он дает с ионами нескольких металлов цветную реакцию, собственно образует осадок. Согласно исследованиям авторов, для образования комплекса необходимы все три функциональные группировки халкона.

Разработан метод быстрого и прямого обнаружения щёлочноземельных металлов в случае присутствия ионов прочих металлов.

Установлено, что 2′-окси-4′-нитро-халкон с успехом может применяться для обнаружения Ca^{2+} даже в присутствии Sr^{2+} и Ba^{2+}.

Gyula Almássy Budapest, XII. Konkoly Thege út
István Dezső Debrecen, Bem József tér 18/b.
Tamás Széll Szeged, Rerrich Béla tér

SEPARATION OF COPPER FROM OTHER METALS BY PAPER CHROMATOGRAPHY

Gy. Almássy and I. Dezső

(Institute of Medical Chemistry, Medical University, Debrecen, and Institute of Experimentat Physics, University, Debrecen)

Received June 6, 1955*

Paper chromatographic methods described in literature only refer to the separation of copper from certain accompanying metals. Although Lederer [1, 2, 3] and Walker [3] published in their tables R_f values of metals for different solvents, the separation of copper proved impossible on the basis of these tables, due to the small differences between the given R_f values.

The investigations were undertaken with the aim to find a solvent suitable for the separation of copper from other metals. In examining the nature of solvent to be used, the property of metal chlorides that ether dissolves these latter to various extent was considered essential. Table I shows the extents to which various metal chlorides can be extracted from a 6,5 N hydrochloric acid solution.

It can be seen in Table I that $CuCl_2$ moderately dissolves only in ether. Thus, at separation by paper chromatography, $CuCl_2$ must be located in the chromatogram between metal ions insoluble in ether and those readily soluble in it.

Table I

Non extractable	Slightly extractable	Readily extractable
Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe^{2+}, In, Os, Pb, Pd, S, E, Ti, V, U, W, Zn, Zr	Cu, Hg, In, V, Zn	As, Au, Fe^{3+}, Ge, Ga, Mo, Sb, Sn, Tl^{3+}

In experiments testing the suitable composition of solvents, filter paper Macherey Nagel 214 was used, on which 20 micrograms of Cu^{2+} and 100 micrograms of Fe^{3+} were simultaneously run at 25° by an ascending technique. The solvent front run 15 cm. Prior to run, filter paper was saturated for one hour with the vapours of the solvent and of water. Chromatograms were dried at 60—70° and developed by a 5% solution of $K_4[Fe(CN)_6]$.

Investigations carried out with ether containing hydrochlorid acid only showed extremely small migrations of Cu^{2+}, whereas Fe^{3+} was readily soluble

---

* Presented December 9, 1955 by E. Schulek.

in ether, gave a long stripe and did not separate from copper (Fig. 1, solvents 1 and 2).

Therefore, it was necessary to complement the solvent by a substance increasing the migration rates of Fe^{3+} and Cu^{2+}, and facilitating the separation of their spots. Ethanol appeared as promising for this purpose since, according to the tables of R_f values by LEDERER [1, 2, 3], it lends itself readily to the pull away of metals. Thus, tests were carried out by the previously described technique with mixtures of ether, ethanol and hydrochloric acid of various ratio. The composition of solvent mixtures and the results attained are shown by Fig. 1.

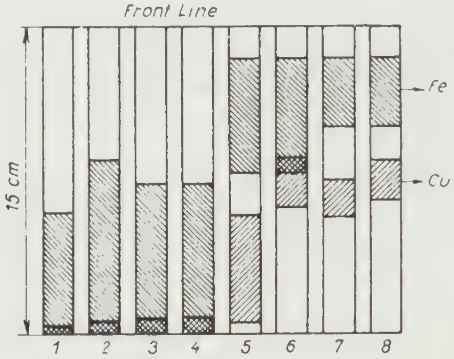


Fig. 1. Composition of solvents :

1. 99 ml of ether + 1 ml of concentrated HCl
2. 95 ml of ether + 5 ml of concentrated HCl
3. 10 ml of ethanol + 5 ml of concentrated HCl + 85 ml of ether
4. 10 ml of ethanol + 10 ml of concentrated HCl + 80 ml of ether
5. 29 ml of ethanol + 1 ml of concentrated HCl + 70 ml of ether
6. 25 ml of ethanol + 5 ml of concentrated HCl + 70 ml of ether
7. 17 ml of ethanol + 3 ml of concentrated HCl + 80 ml of ether
8. 15 ml of ethanol + 4 ml of concentrated HCl + 81 ml of ether

In the case of non-immiscible solvents, the mixture was shaken for 15 minutes and the ethereal phase was used for running tests.

On the basis of Fig. 1 it can be stated that solvent mixture 7 gave the optimum separation. Accordingly, this solvent composition was applied in further tests.

On using solvents 3—8, behind the solvent front a parallel stripe was observed which was yellow coloured, due to iron contaminations of the filter paper. Above this stripe the solvent is richer in ether, below it, in turn, richer in ethanol. The height of this stripe depends to a great extent on temperature, the size of the surface of the solvent and the breadth of filter paper. Consequently, rather large fluctuations were observed at the determination of R_f values, and the established R_f values could not be reproduced with papers of different breadth. When, however, the mentioned stripe was considered as solvent front, the R_f values of Cu^{2+} below the stripe proved to be reproducible.

The R_f values of ions which migrate above the stripe obviously ranged above 1.

R_f values were established on the basis of the distance between the mentioned stripe and the centre of the spot and the base line, instead of the solvent front and of both the latter.

Qualitative evaluation of chromatograms

In order to evaluate chromatograms, the R_f values of Cu^{2+} and other ions were established by runs conducted under the previously described experimental conditions. The obtained results are presented in Table II.

Table II

Metal ion	R_f value	Metal ion	R_f value
Cu^{2+}	0,45	Ni^{2+}	0,06
Ti^{4+}	0,09	Cr^{3+}	0,08
V^{4+}	0,18	Mo^{6+}	0,93
Th^{4+}	0,02	U^{6+}	0,52
Zr^{4+}	0,02	Sn^{4+}	>1
Zn^{2+}	>1	Sb^{5+}	1,00
Al^{3+}	0,08	As^{5+}	0,87
Ca^{2+}	0,02	Hg^{2+}	>1
Sr^{2+}	0,02	Fe^{3+}	$1 - >1$
Ba^{2+}	0,02	Mn^{2+}	0,08
Mg^{2+}	0,13	Cd^{2+}	0,99
Co^{2+}	0,15		

It can be seen from Table II that the R_f value of Cu^{2+} is solely approached by that of U^{6+}. Thus, in the presence of uranium a 0,5% ethanolic solution of rubeanic acid was applied for developing the chromatogram, in place of potassium ferrous cyanide. As regards to the sensitivity of separation, 0,1 microgram of copper in 0,1 ml of a solution transferred to filter paper proved to be accurately detectable.

Table II also includes several R_f values exceeding 1, due to the arbitrarily chosen solvent front.

It must be noted, however, that ether used in the present runs was not free of peroxides. Thus, the R_f values of Ti^{4+} and V^{4+} actually refer to those of pertitanic and pervanadic acids.

On establishing R_f values, strips of filter paper of various breadth were applied. By decreasing the breadth of these strips, a slight increase of R_f values was observed. The R_f values indicated in Table II refer to strips of 30 cm breadth. When strips of 10 cm breadth are used, R_f values higher of about 20% are obtained.

Investigating the action of anions, it was found that nitrate and sulphate ions interfere with the test, due to the fact that the solubility of their metal salts in the solvent mixture ether-ethanol-hydrochlorid acid differ from that of chlorides.

Quantitative evaluation of chromatograms

Quantitative evaluations were carried out on the basis of the size and intensity of the colour of the spots.

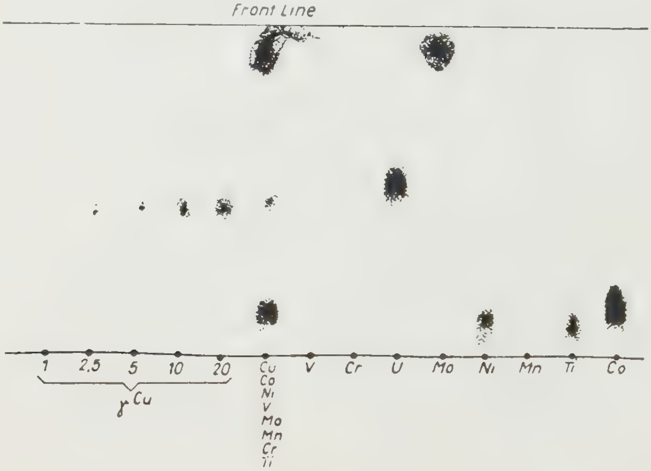


Fig. 2

The spots of the test solutions (not exceeding 0,5 cm in diameter, and not more than 0,1 ml of liquid) were transferred to a filter paper strip Macherey Nagel 214, of 30 cm breadth, and the quantities of copper required for comparison migrated on the same strip at 25°, for a distance of 15 cm. The aforementioned stripe was considered as solvent front. The filter paper was previously saturated for an hour in the vapours of the solvent and of water.

Chromatograms were developed in the case of solutions free from uranium by a 5% solution of potassium ferrous cyanide, and, respectively, in the presence of uranium by a 5% ethanolic solution of rubeanic acid. The evaluation can be conducted in this way, with an error of about 20—30%.

Fig. 2 presents a standard chromatogram developed by potassium ferrous cyanide.

In the chromatogram shown by Fig. 2, besides chloride of copper, also chlorides of metals were migrated which yielded coloured products with potassium ferrous cyanide, and these metal ions were simultaneously run. It can be stated, that owing to the differences in R_f values, copper can be unambigously identified, and a semi-quantitative evaluation may be carried out on the basis of the intensity of colour and surface area of spot, as well. The lower limit of evaluation ranges 1 μg of copper in 0,1 ml of solution.

SUMMARY

The authors established the optimum composition of solvent mixture for the separation of copper by paper chromatography as 17 ml of ethanol + 3 ml of concentrated hydrochloric acid — 80 ml of ether. Chromatograms were developed by a 5% aqueous solution of potassium ferrous cyanide in the absence of uranium, whereas in its presence a 0,5% ethanolic solution of rubeanic acid was applied. By the proposed method, 0,1 μg of copper can be separated and detected securely.

The chromatogram also lends itself to a semiquantitative evaluation on the basis of the surface and colour intensity of the spots, by the use of a standard chromatogram.

LITERATURE

1. M. Lederer: Anal. Chim. Acta **4**, 629 (1950).
2. M. Lederer: Anal. Chim. Acta **5**, 185 (1951).
3. W. R. Walker, M. Lederer: Anal. Chim. Acta **5**, 191 (1951).
4. F. A. Pohl: Mikrochim. Acta **1954**, 258.

ÜBER DIE PAPIERCHROMATISCHE TRENNUNG DES KUPFERS VON DEN ÜBRIGEN METALLEN

GY. ALMÁSSY und I. DEZSŐ

(Institut für Medizinische Chemie der Medizinischen Universität, Debrecen, und Institut für Experimentelle Physik der L. Kossuth Universität, Debrecen)

Eingegangen am 6. Juni 1955

Zusammenfassung

Es wurde durch Versuchsergebnisse festgestellt, daß ein Lösungsmittelgemisch aus 17 ml Äthanol, 3 ml konzentrierter Salzsäure und 80 ml Äther für die papierchromatische Trennung des Kupfers am geeignetsten ist. Bei Abwesenheit von Uran wird das Chromatogramm mit einer 5%igen wäßrigen Lösung von Kaliumferrocyanid, in Anwesenheit von Uran dagegen mit einer 0,5%igen äthanolischen Lösung von Rubeansäure entwickelt. Mit dieser Methode kann noch 0,1 μg Kupfer sicher abgeschieden und nachgewiesen werden.

Mit Hilfe von Vergleichschromatogrammen kann das Chromatogramm auf Grund der Flächengröße und Farbintensität der Flecke auch für eine halbquantitative Auswertung herangezogen werden.

ОТДЕЛЕНИЕ МЕДИ ОТ ПРОЧИХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ НА БУМАГЕ

ДЬ. АЛЬМАШШИ и И. ДЕЖЁ
(Институт медицинской химии Медицинского университета, г. Дебрецен, и Институт экспериментальной физики Университета, г. Дебрецен)

Поступило 6 июня 1955 г.

Резюме

Установлен оптимальный состав растворителя для отделения меди хроматографией на бумаге. Состав растворителя следующий: 17 мл спирта + 3 мл крепкой HCl + 80 мл эфира. Для проявления хроматограммы применяется 5%-ный раствор $K_4[Fe(CN)_6]$ в случае раствора не содержащего урана, и 0,5%-ный спиртовый раствор рубеановой кислоты — в присутствии урана. С помощью данного метода удается отделить и четко открыть даже 0,1 μg Cu.

При помощи сравнительной хроматограммы, полученная хроматограмма является пригодной и для полуколичественной оценки на основании крупности пятен и интенсивности их окраски.

Gyula Almássy Budapest, XII. Konkoly Thege út
István Dezső Debrecen, Bem József tér 18/b.

TERMAUFSPALTUNG IN ELEKTROSTATISCHEN KOMPLEXEN*

T. Kelen

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 5. November 1955**

In den sogenannten elektrostatischen Komplexen besteht zwischen dem zentralen Ion und den Radikalen eine ausgesprochene elektrostatische Wechselwirkung. Das Elektronensystem des Zentralions wird durch die Radikale der Koordinationszone — Ionen und Dipole — nur bis zu einem gewissen Maße verändert: die Elektronen verbleiben beim Zentralion, und es bildet sich keine Molekülbahn aus.

In dem Komplexen dieser Art tritt ein intramolekularer **Stark**-Effekt auf. der darin besteht, daß die Termen des Zentralions im Potentialfeld der in der Koordinationszone befindlichen Radikale aufgespalten und verschoben werden. Die Aufspaltung ist eine Folge des partiellen oder totalen Aufhörens der »M«-Degeneration (»M« = magnetische Quantenzahl), daher beträgt die maximale Anzahl der durch die Aufspaltung erhaltbaren Terme $2 \cdot L + 1$ (L bezeichnet die entsprechende Nebenquantenzahl). Das Maß der Aufspaltung hängt somit von der Nebenquantenzahl und durch die letztere von der Anzahl der in der äußersten — unaufgefüllten — Schale befindlichen Elektronen ab.

Ein Faktor, durch welchen die Aufspaltung entscheidend beeinflußt wird, besteht in der Symmetrie des Potentialfeldes. In Richtung vom kugelsymmetrischen Zentralion nach dem vollständig unsymmetrischen Potentialfeld steigt das Maß der Aufspaltung ständig an, um bei der unsymmetrischen Koordinationszone — und in gewissen Fällen bereits früher — vollständig zu werden. Das Maß der Aufspaltung kann durch gruppentheoretische Berechnungen bestimmt werden, indessen wird durch diese Methode bezüglich der Reihenfolge und der gegenseitigen Entfernung der Aufspaltungsprodukte kein Aufschluß erhalten. Um auch die letzteren zu bestimmen, muß eine Perturbations- oder sonstige Näherungsrechnung durchgeführt werden. Auf gruppentheoretischem Wege läßt sich lediglich über die Anzahl der im Absorptionsspektrum zu erwartenden Banden ein Aufschluß erhalten.

Die Termaufspaltung wurde von **Bethe** [1] zur Deutung der Spektren von Kristallen, von **Ilse** und **Hartmann** [2], ferner von **Hartmann** und

---

* Diplomarbeit, Mai 1953.

** Vorgelegt von Á. **Kiss** am 15. April 1955.

Schläfer [3] zur Deutung der Spektren der Komplexverbindungen mit Erfolg angewendet. Á. Kiss [4] gelangte auf empirischer Grundlage zu umfassenden Feststellungen, die eine erhebliche Erweiterung der Ergebnisse von Hartmann und Schläfer bedeuten. Nun faßten wir das Ziel, die quantenmechanische Unterstützung dieser Feststellungen vollzuführen. Vorliegende Arbeit soll die erste Stufe dieses Plans erfüllen.

Weicht das Komplexion in seinen magnetischen Eigenschaften von dem Zentralion wesentlich ab, so muß entweder mit der Bildung einer Molekülbahn gerechnet werden, oder aber weist der Grundterm des Komplexes eine von dem des Zentralions abweichende Multiplizität auf. Der letztere Fall kann nun eintreten, wenn der Grundterm des Komplexes kein Aufspaltungsprodukt des Grundterms des Zentralions bildet. Die Berechnungen beziehen sich auf solche Fälle, in welchen die niedrigsten Terme des Komplexes durch die Aufspaltung des Grundterms des Zentralions geliefert werden.

Die quantenmechanischen Berechnungen [2], die sich auf die Wahrscheinlichkeit der Übergänge zwischen den durch die Aufspaltung erhaltenen Termen beziehen, ergeben nun, daß diese Übergänge als reine Elektronenübergänge unmöglich, jedoch mit Schwingungsübergängen kombiniert wohl möglich sind ; sie weisen somit eine geringere Extinktion als die reine Elektronenübergänge auf. Eine noch geringere Wahrscheinlichkeit besteht für die Übergänge zwischen Termen verschiedener Multiplizität, die sogenannten Interkombinationsübergänge.

Gang der Berechnung

Die Berechnung der Aufspaltung besteht aus folgenden Stufen :

1. Es werden die Terme sowie der Grundterm des »ungestörten« Zentralions bestimmt.
2. Der Komplex wird auf Grund seiner maximalen Symmetrie in eine Symmetriegruppe eingereiht.
3. Es werden die Charaktere der reduziblen Darstellungen bestimmt.
4. Die reduziblen Darstellungen werden auf die Summe der zur Symmetriegruppe des Komplexes gehörenden irreduziblen Darstellungen reduziert.

Ergebnisse der Berechnungen

1. Die Terme des Zentralions werden durch die resultierende Nebenquantenzahl, die Multiplizität der Terme durch den resultierenden Spin bestimmt. Die Bestimmung dieser Größen kann aus den Quantenzahlen der einzelnen Elektronen unter Berücksichtigung des Paulischen Prinzips vorgenommen werden, welches man folgendermaßen formulieren kann: in einem Atom dürfen zwei Elektronen mit übereinstimmenden vier Quantenzahlen (n, m_l, l, m_s)

nicht auftreten. Die Quantenzahlen werden (von n abgesehen) wie Vektoren addiert. Zwischen der resultierenden Nebenquantenzahl (L) und der resultierenden Magnetquantenzahl (M_l) besteht der folgende Zusammenhang:

$$M_L = -L, \ldots, 0, \ldots, L.$$

Zur Berechnung der resultierenden Quantenzahlen müssen alle möglichen, durch das PAULIsche Prinzip beschränkten Vektorsummen der Quantenzahlen der Elektronen berechnet werden (s. Anhang).

Die Ergebnisse der Berechnungen dieser Art sind folgende:

s^1 : $\underline{^2S}$	p^1 : $\underline{^2P}$	d^1 : $\underline{^2D}$
s^2 : ^1S	p^2 : ^1S, $\underline{^3P}$, ^1D	d^2 : ^1S, ^3P, ^1D, $\underline{^3F}$, ^1G
	p^3 : $\underline{^1S}$, ^2P, ^2D	d^3 : ^4P, ^2D, $\underline{^4F}$, ^2G, ^2H
	p^4 : ^1S, $\underline{^3P}$, ^1D	d^4 : ^1S, ^3P, $\underline{^5D}$, ^3F, ^3G, ^3H, ^1I
	p^5 : $\underline{^2P}$	d^5 : $\underline{^6S}$, ^4P, ^4D, ^4F, ^4G, ^2H, ^2I
	p^6 : $\underline{^1S}$	d^6 : ^1S, ^3P, ^5D, ^3F, ^3G, ^3H, ^1I
		d^7 : ^4P, ^2D, ^4F, ^2G, ^2H
		d^8 : ^1S, ^3P, ^1D, $\underline{^3F}$, ^1G
		d^9 : ^2D
		d^{10} : ^1S

Für die folgenden Konfigurationen werden lediglich die Grundterme angegeben (bei den obigen Konfigurationen sind die Grundterme mit Unterstreichung bezeichnet):

f^1 und f^{13} : ^2F	f^5 und f^9 : ^6H
f^2 und f^{12} : ^3H	f^6 und f^8 : ^7F
f^3 und f^{11} : ^4I	f^7 : ^8S
f^4 und f^{10} : ^5I	f^{14} : ^1S

Es ist aus obiger Tabelle ersichtlich, daß zur Elektronenkonfiguration: (abgeschlossene Schale $-k$) dieselben Terme wie zur Elektronenkonfiguration: (vorige abgeschlossene Schale $+k$) gehören. Dies bedeutet, daß — insofern andere Faktoren nicht mit im Spiele sind (magnetische Anomalie) — in den Komplexen gleicher Symmetrie die zu diesen Konfigurationen gehörenden Aufspaltungsbilder die nämlichen sind: die Anzahl der zu erwartenden Banden stimmt überein. Dies deckt sich mit den früheren experimentellen Beobachtungen von Á. KISS.

2. Die Einordnung der Komplexe in Symmetriegruppen wurde in der Weise vorgenommen, daß die maximale Symmetrie aller möglichen — doch

voneinander abweichenden — Raummodelle einer Konfiguration in Betracht gezogen wurde.

Es wurde die Einreihung der ein, zwei und drei verschiedene Radikale enthaltenden Konfigurationen der Viererkomplexe in der Ebene, ferner die der tetraedrischen, hexaedrischen und oktaedrischen Komplexe durchgeführt (s. Anhang).

Viererkoordination in der Ebene :

ZA_4 : D_{4h}
ZA_3B : C_{2v}

ZA_2B_2 : D_{2h}, C_{2v}
ZA_2BC : C_{2v}, C_S

Tetraedrische Konfiguration :

ZA_4 : T_d
ZA_3B : C_{3v}

ZA_2B_2 : C_{2v}
ZA_2BC : C_S

Hexaedrische Koordination :

ZA_8 : O_h
ZA_7B : C_{3v}
ZA_6B_2 : D_{3d}, C_{2v}
ZA_5B_3 : C_{3v}, C_S
ZA_4B_4 : T_d, D_{2h}, C_{4v}, C_{3v}, C_2, C_S

ZA_6BC : C_{3v}, C_S
ZA_5B_2C : C_S, C_1
ZA_4B_3C : C_{3v}, C_S, C_1
$ZA_4B_2C_2$: C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_S, C_1
$ZA_3B_3C_2$: C_{3v}, C_S, C_1

Oktaedrische Koordination :

ZA_6 : O_h
ZA_5B : C_{4v}
ZA_4B_2 : D_{4h}, C_{2v}
ZA_3B_3 : C_{3v}, C_{2v}

ZA_4BC : C_{4v}, C_S
ZA_3B_2C : C_{2v}, C_S
$ZA_2B_2C_2$: D_{2h}, C_{2v}, C_1

Die Einreihung führt uns bei jeder Konfiguration nur in dem Falle zu diesen Resultaten, wenn wir annehmen, daß sich gleiche Radikale im gleichen Abstand vom Zentralion befinden und die Radikale mit einer guten Näherung als Kugeln betrachtet werden können. Offenbar bedeutet diese letztere Annahme in der überwiegenden Mehrheit der Fälle eine Idealisierung, eine genauere Einreihung kann jedoch nur unter Berücksichtigung der konkreten Daten des Komplexes erfolgen.

Im Bereiche der von uns untersuchten Komplexkonfigurationen kommen somit folgende Symmetriegruppen vor :

O_h, T_d, D_{4h}, D_{3d}, D_{2h}, C_{4v}, C_{3v}, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_S und C_1

3. Das als Zentrum des Komplexes dienende Ion selbst gehört zu der sogenannten sphärischen Drehspiegelungsgruppe, es ist somit kugelsymmetrisch. In dieser Gruppe finden sich alle Symmetrieelemente vor. Wird das Ion in das Zentrum irgendeines Komplexes gestellt, so wird seine Symmetrie auf die durch die Koordinationszone bedingte Symmetrie herabgesetzt. Zur Feststellung der Termaufspaltung muß als erster Schritt angegeben werden, welche Darstellung (sogenannte reduzible Darstellung) der sphärischen Gruppe in Bezug auf die Symmetrieelemente des Komplexes einem bestimmten Term (L-Wert) angehört. Die Darstellungen sind mit den sogenannten Charakteren gekennzeichnet. Die Aufgabe besteht somit in der Feststellung der Charaktere der reduziblen Darstellung bei den verschiedenen Termen und Symmetrieelementen.

Da unter den in der Praxis vorkommenden Elektronenkonfigurationen die größte Nebenquantenzahl der I-Term besitzt, genügt es, unsere Berechnungen bis zu $L = 6$ durchzuführen.

In den Symmetriegruppen der von uns berechneten Komplexkonfigurationen kommen folgende Symmetrieelemente vor:

C_2 (Digyr)
C_3 (Trigyr)
C_4 (Tetragyr)
E (Identität)
S_4 (Tetragyroid)
σ (Symmetrieebene)
iC_n (Drehung mit darauffolgender Inversion)

Für die Charaktere der reduziblen Darstellungen wurden folgende Resultate erhalten (s. Anhang):

$$\chi\,(E) = 2L + 1$$

$$\chi\,(C_2) = (-1)^L$$

$$\chi\,(C_3) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } L = 3k \\ 0, & \text{wenn } L = 3k + 1 \\ -1, & \text{wenn } L = 3k + 2 \end{cases}$$

$$\chi\,(C_4) = (-1)^{[L/2]}$$

$$\chi\,(\sigma) = 1$$

$$\chi(S_4) = \sum_{M_L = -L}^{L} (-1)^{L+|M_L|} \cdot e^{iM_L\pi\, 2}$$

$$\chi\,(iC_n) = (-1)^L \cdot \chi(C_n)$$

4. Das Maß der Termaufspaltung in einem Komplex wird durch die Anzahl der irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe des Komplexes bestimmt, die in der, zur Symmetriegruppe des betreffenden Komplexes gehörenden reduziblen Darstellung des sphärischen Symmetriegruppe des als Zentrum

dienenden freien Ions enthalten sind. Dies wird mit Hilfe folgender Formeln festgestellt :

$$\Gamma_L = \sum_i a_i \Gamma_i \qquad \text{und} \qquad a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \cdot \chi_i(R),$$

wobei Γ_L die reduzible, Γ_i die i-te irreduzible Darstellung, R irgendein Symmetrieelement der Gruppe, $\chi(R)$ den zum R gehörenden Charakter der reduziblen, $\chi_i(R)$ den zum R gehörenden Charakter der i-ten irreduziblen Darstellung bedeutet. Die Anzahl der Aufspaltungsprodukte wird durch die Formel $\sum_i a_i$ bestimmt (s. Anhang).

Nach Durchführung dieser Berechnungen kann folgendes festgestellt werden :

a) Da $\sum_i a_i l_i = 2L + 1$ (l_i steht für die Dimension der i-ten Darstellung), ist die Aufspaltung in jeder Gruppe vollkommen, die nur eindimensionale Darstellungen enthält. In diesen Gruppen wird der mit L gekennzeichnete Term in $2L + 1$ Terme aufspalten. In einer über keine Symmetrie verfügenden Gruppe (C_1) liegt derselbe Fall vor, diese enthält nämlich ebenfalls lediglich eine eindimensionale Darstellung : die totalsymmetrische. Unter den Gruppen, die zu den von uns untersuchten Komplexkonfigurationen gehören, ergeben sich folgende Gruppen dieser Art :

D_{2h},. C_{2v},. C_{2h},. C_2,. C_S,. C_1.

b) Das Maß der Aufspaltung ist in dem Komplex holoedrischer Symmetrie dem des Komplexes hemiedrischer Symmetrie gleich. Unter den von uns untersuchten Gruppen stimmen also die Aufspaltungen in folgenden Gruppen überein :

O_h und T_d, D_{4h} und C_{4v}, D_{3d} und C_{3v}.

Die Ergebnisse der Berechnungen dieser Art sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle I

L	Termsymbol	Anzahl der Aufspaltungsprodukte			
		O_h und T_d	D_{4h} und C_{4v}	D_{3d} und C_{3v}	vollständige Aufspaltung
0	S	1	1	1	1
1	P	1	2	2	3
2	D	2	4	3	5
3	F	3	5	5	7
4	G	4	7	6	9
5	H	4	8	7	11
6	I	6	10	9	13

Sind die magnetischen Eigenschaften des Komplexes dieselben wie die des Zentralions, so ist es wahrscheinlich, daß der Grundterm des Komplexes ein Aufspaltungsprodukt des Grundterms des Zentralions darstellt, und die im Spektrum zu erwartenden Banden entsprechen in diesem Fall den Übergängen zwischen den Aufspaltungsprodukten des Grundterms. Auf diesen Fall bezieht sich Tabelle II.

Tabelle II

Konfiguration	Grundterm	Anzahl der aus der Aufspaltung des Grundterms zu erwartenden Banden			
		O_h und T_d	D_{4h} und C_{4v}	D_{3d} und C_{3v}	vollkommene Aufspaltung
s^1	^2S	0	0	0	0
s^2	^1S	0	0	0	0
p^1 und p^5	^2P	0	1	1	1
p^2 und p^4	^3P	0	1	1	1
p^3	^4S	0	0	0	0
p^6	^1S	0	0	0	0
d^1 und d^9	^2D	1	3	2	4
d^2 und d^8	^3F	2	4	4	6
d^3 und d^7	^4F	2	4	4	6
d^4 und d^6	^5D	1	3	2	4
d^5	^6S	0	0	0	0
d^{10}	^1S	0	0	0	0
f^1 und f^{13}	^2F	2	4	4	6
f^2 und f^{12}	^3H	3	7	6	10
f^3 und f^{11}	^4I	5	9	8	12
f^4 und f^{10}	^5I	5	9	8	12
f^5 und f^9	^6H	3	7	6	10
f^6 und f^8	^7F	2	4	4	6
f^7	^8S	0	0	0	0
f^{14}	^1S	0	0	0	0

ANHANG

1. Die Bestimmung der resultierenden Quantenzahlen bzw. Terme des Zentralions

Der Gang der Berechnung möge mit dem Fall der $(np)^3$-Konfiguration illustriert werden. In diesem Falle gehören dem Atomverband drei solche Elektronen an, deren Haupt- und Nebenquantenzahlen miteinander übereinstimmen, wobei die letzteren gleich 1 sind:

$$n_1 = n_2 = n_3 \quad \text{und} \quad l_1 = l_2 = l_3 = 1.$$

Infolge des Pauli-Prinzips unterscheiden sich diese Elektronen voneinander mindestens in einer der übrigbleibenden zwei Quantenzahlen (m_l und m_s).

Da die möglichen Werte bei allen drei Elektronen für m_l:

$$m_l = 1,\ 0,\ -1,$$

und für m_S:

$$m_s = \frac{1}{2},\ -\frac{1}{2}$$

sind, ergeben sich folgende Kombinationen:

m_{l_1}	m_{s_1}	m_{l_2}	m_{s_2}	m_{l_3}	m_{s_3}	M_L	M_S
1	$\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{2}$
					$-\frac{1}{2}$	2	$-\frac{1}{2}$
				-1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
					$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$
		0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
				-1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{3}{2}$
					$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
			$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
					$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$
		-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$
	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$
				-1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
					$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$
			$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$
					$-\frac{1}{2}$	0	$-\frac{3}{2}$
		-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$
0	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$
					$-\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$
		-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	$\frac{1}{2}$
	$-\frac{1}{2}$	-1	$\frac{1}{2}$	-1	$-\frac{1}{2}$	-2	$-\frac{1}{2}$

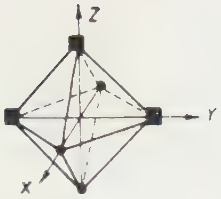
Zusammengefaßt:

$M_L =$		2	1	0	-1	-2
$M_S =$	$\frac{1}{2}$	1	2	3	2	1
	$-\frac{1}{2}$	1	2	3	2	1
	$\frac{3}{2}$	—	—	1	—	—
	$-\frac{3}{2}$	—	—	1	—	—

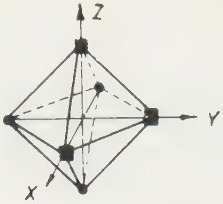
wobei in den einzelnen Kolonnen die Anzahl der zu irgendeinem M_S gehörenden M_L-Werte angegeben ist. Auf Grund dieser Daten kann festgestellt werden, daß zum resultierenden Spin $S = \frac{1}{2}$ die resultierenden Nebenquantenzahlen $L = 2, 1, 0$ gehören, während zum resultierenden Spin $S - \frac{3}{2}$ der Wert $L = 0$ gehört. Die Multiplizität der Term S kann somit 2 und 4 betragen, doch entsprechend dem Prinzip der maximalen Multiplizität, kann allein der Term ^4S existieren. Somit gehören der Konfiguration $(np)^3$ folgende Terme an: ^4S, ^2P, ^2D. Da der Grundterm stets den Term mit der größten Nebenquantenzahl unter den Termen größter Multiplizität darstellt, wird hier der Grundterm durch ^4S dargestellt.

2. Symmetrie-Einreihung der Komplexe

Die mit dem Symbol ZA_3B_3 angedeutete Konfiguration (von den Radikalen A und B sind um das Zentralion je drei angeordnet) kann im Falle einer oktaedrischen Koordination durch die beiden folgenden Raummodelle angegeben werden:



Modell 1



Modell 2

Mehr Raummodelle sind nicht möglich. Bei der Prüfung der Symmetrieelemente finden wir, daß Modell 1 zwei senkrechte Symmetrieebenen (σ_{XZ}, σ_{YZ}) und einen Digyr (C_2^Z), während Modell 2 drei senkrechte Symmetrieebenen (σ_v) und einen Trigyr (C_3) enthält. (Beim Modell 2 kann der Trigyr durch den Mittelpunkt der zwei Flächen des Oktaeders aufgenommen werden.) Beide Modelle enthalten ferner das sogenannte Einheitselement, welches alle Punkte unverändert läßt (*E*). Auf Grund der festgestellten Symmetrieelemente gehört Modell 1 der Symmetriegruppe C_{2v}, Modell 2 der Symmetriegruppe C_{3v} an.

Die Symmetrie-Einreihung von Komplexen anderer Konfiguration wird auf analoge Weise vorgenommen.

3. Die Charaktere der reduziblen Darstellungen

Die den Zustand des Zentralions beschreibende Wellenfunktion besitzt folgende Form:

$$\psi = \mathrm{R}\,(\mathrm{r}) \cdot \mathrm{Y}_{L,M_L}(\vartheta, \varphi),$$

wo $R(r)$ den vom Radius, Y den von der Richtung abhängigen Teil darstellt. Letzterer kann in der folgenden Form angeschrieben werden:

$$\mathrm{Y}_{L,M_L} = \Theta_{L,M_L}(\cos\vartheta) \cdot e^{iM_L\varphi}$$

Wir wollen nun untersuchen, welche die den einzelnen Symmetrieoperationen entsprechenden Transformationsmatrices und die daraus erhältlichen Charaktere sein werden. Da r gegen alle Transformationen invariant ist, genügt es, mit dem richtungsabhängigen Teil zu rechnen.

a) *E*: Einheitselement, läßt alle Funktionen unverändert. Da zu einem vorgelegten L $2\,L - 1$ Funktionen gehören, kann die folgende Transformationstafel aufgestellt werden:

	$\mathrm{Y}_{L,L}$	$\mathrm{Y}_{L,L-1}$	$\mathrm{Y}_{L,1-L}$	$\mathrm{Y}_{L,-L}$
$\mathrm{Y}_{L,L}$	1	0	0	0
$\mathrm{Y}_{L,L-1}$	0	1	0	0
.				
.				
.				
$\mathrm{Y}_{L,1-L}$	0	0	1	0
$\mathrm{Y}_{L,-L}$	0	0	0	1

Die Matrix der Transformation gestaltet sich folgendermaßen:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & & 0 & 0 \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ 0 & 0 & & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

und daraus ergibt sich der Charakter als

$$\chi\,(E) = 2\,L + 1$$

b) C_n : Drehung mit einem Winkel Φ um eine Achse. Infolge der Kugelsymmetrie des Zentralions hängt die Matrix der Transformation nicht von der Lage der Drehachse ab. Wir wollen die Drehachse in die Z-Achse legen. Nach Durchführung der vorgeschriebenen Drehung — während ϑ unverändert bleibt — erhalten wir für die neue Funktion:

$$Y'_{L,M_L} = \Theta_{L,M_L}(\cos\vartheta)\cdot e^{iM_L(\varphi+\Phi)}\,,$$

das heißt,

$$Y'_{L,M_L} = Y_{L,M_L}\cdot e^{iM_L\Phi}$$

und als Matrix erhalten wir:

$$\begin{pmatrix} e^{iL\Phi} & 0 & \ldots\ldots & 0 \\ 0 & e^{i(L-1)\Phi} & & 0 \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ 0 & 0 & \ldots\ldots & e^{-iL\Phi} \end{pmatrix},$$

woraus sich folgender Charakter ergibt:

$$\chi\,(C_n) = \sum_{M_L=-L}^{L} e^{iM_L\Phi} = \frac{\sin\,(L+{}^1/_2)\,\Phi}{\sin\Phi/2}\,,$$

wobei Φ den durch C_n vorgeschriebenen Winkel der Drehung darstellt.

c) σ : Symmetrieebene. Wir wollen die in der Ebene XZ liegende Symmetrieebene untersuchen. Durch diese Ebene bleibt ϑ unverändert, aus φ wird $-\varphi$, somit wird

$$Y'_{L,M_L} = \Theta_{L,M_L}\,(\cos\vartheta)\cdot e^{-iM_L\varphi}\,,$$

das heißt,

$$Y'_{L,M_L} = Y_{L,-M_L}$$

und die Matrix wird somit

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \ldots & 0 & 1 \\ 0 & 0 & & 1 & 0 \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ 1 & 0 & & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Die Hauptdiagonale enthält 1 nur einmal, und die übrigen Glieder sind gleich 0, somit wird

$$\chi\,(\sigma) = 1\,.$$

d) S_4 : Tetragyroid. Es kann in einen Tetragyr und eine nachfolgende Spiegelung in der zur Achse des Tetragyrs senkrechten Ebene zerlegt werden. ϑ bleibt durch den Tetragyr unverändert, und aus φ wird $(\varphi + \pi/2)$. Durch die Ebene wird ϑ zu $(\pi - \vartheta)$, und $(\varphi + \pi/2)$ bleibt unverändert. Somit wird

$$\vartheta' = \pi - \vartheta$$

$$\varphi' = \varphi + \pi/2$$

In den Funktionen kommt $\cos\vartheta$ vor:

$$(\cos\vartheta)' = \cos\vartheta' = -\cos\vartheta$$

Da $\Theta L, M_L$ (als Produkt von Funktionen vom Typ $P_l^{m_l}$) eine gerade Funktion darstellt, wenn $L + |M_L| = 2k$, und eine ungerade Funktion, wenn $L + |M_L| = 2k + 1$, so wird

$$Y'_{L,M_L} = \Theta_{L,M_L}(-\cos\vartheta)\cdot e^{iM_L}(\varphi + \pi/2)$$

das heißt,

$$Y'_{L M_L} = (-1)^{L+|M_L|}\cdot e^{iM_L\pi/2}\cdot Y_{L,M_L}$$

und somit ergibt sich der Charakter zu

$$\chi(S_4) = \sum_{M_L=-L}^{L}(-1)^{L+|M_L|}\cdot e^{iM_L\pi/2}$$

e) iC_n: Drehung und darauffolgende Inversion. Durch die Drehung bleibt ϑ unverändert, aus φ wird $(\varphi + \Phi)$. Durch die Inversion aus ϑ wird $(\pi - \vartheta)$ und aus

$$(\varphi + \Phi) \rightarrow (\varphi + \Phi + \pi),$$

also:

$$\vartheta' = \pi - \vartheta$$

$$\varphi' = \varphi + \Phi + \pi$$

das heißt,

$$Y'_{L,M_L} = (-1)^{L+|M_L|}\cdot e^{iM_L(\Phi+\pi)}\cdot Y_{L,M_L}$$

und der Charakter wird:

$$\chi(iC_n) = \sum_{M_L=-L}^{L}(1-)^{L+|M_L|}\cdot e^{iM_L(\Phi+\pi)} = (-1)^L\cdot\chi(C_n)$$

4. Ausreduzierung der reduziblen Darstellungen

Den Gang der Berechnung wollen wir durch die Beispiele der Gruppen D_{3d} (holoedrisch) und C_{3v} (hemiedrisch) demonstrieren. Die Charaktertafeln wurden von Eyring [5] übernommen.

a) D_{3d}: Charaktertafel:

	E	$2C_3$	$3C_2'$	iE	$2iC_3$	$3iC_2'$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	—1	—1	—1
A_{2g}	1	1	—1	1	1	—1
A_{2u}	1	1	—1	—1	—1	1
E_g	2	—1	0	2	—1	0
E_u	2	—1	0	—2	1	0

Die entsprechenden reduziblen Charaktere und die auf Grund der Relation

$$a_i = \frac{1}{h}\sum_R \chi(R)\cdot\chi_i(R)$$

berechneten Koeffizienten sind:

	E	$2C_3$	$3C'_2$	iE	$2iC_3$	$3iC'_2$	$a_{A_{1g}}$	$a_{A_{1u}}$	$a_{A_{2g}}$	$a_{A_{2u}}$	a_{E_g}	a_{E_u}
L = 0	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	0
1	3	0	—1	—3	0	1	0	0	0	1	0	1
2	5	—1	1	5	—1	1	1	0	0	0	2	0
3	7	1	—1	—7	—1	1	0	1	0	2	0	2
4	9	0	1	9	0	1	2	0	1	0	3	0
5	11	—1	—1	—11	1	1	0	1	0	2	0	4
6	13	1	1	13	1	1	3	0	2	0	4	0

Die durch Aufspaltung enstehenden Terme sind mithin:

L	Symbol	Anzahl
0	A_{1g}	1
1	$A_{2u} + E_u$	2
2	$A_{1g} + 2E_g$	3
3	$A_{1u} + A_{2u} + 2E_u$	5
4	$2A_{1g} + A_{2g} + 3E_g$	6
5	$A_{1u} + 2A_{2u} + 4E_u$	7
6	$3A_{1g} + 2A_{2g} + 4E_g$	9

b) C_{3v}

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	a_{A_1}	a_{A_2}	a_E	Symbol der entstehenden Terme	Anzahl
A_1	1	1	1					
A_2	1	1	—1					
E	2	—1	0					
L = 0	1	1	1	1	0	0	A_1	1
1	3	0	1	1	0	1	$A_1 + E$	2
2	5	—1	1	1	0	2	$A_1 + 2E$	3
3	7	1	1	2	1	2	$2A_1 + A_2 + 2E$	5
4	9	0	1	2	1	3	$2A_1 + A_2 + 3E$	6
5	11	—1	1	2	1	4	$2A_1 + A_2 + 4E$	7
6	13	1	1	3	2	4	$3A_1 + 2A_2 + 4E$	9

Bei den übrigen Gruppen wird die Berechnung in analoger Weise durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde das Maß der Termaufspaltung in den Komplexen verschiedener Symmetrie für verschiedene ursprüngliche Terme festgestellt. Die erhaltenen Ergebnisse weisen darauf hin, daß in jedem Komplex, dessen Symmetriegruppe lediglich eindimensionale Darstellungen enthält, eine vollständige Aufspaltung erfolgt. In den Komplexen holoedrischer Symmetrie ist das Maß der Aufspaltung dem der Komplexe der entsprechenden hemiedrischen Symmetrie gleich. Unsere Ergebnisse geben keine Rechenschaft über die Reihenfolge und Differenz der entstehenden Terme, vielmehr geben sie lediglich die Anzahl der im Absorptionsspektrum zu erwartenden Banden an. Die Exaktheit unserer Feststellungen hängt von der erfolgreichen Auswahl der verwendeten Funktionen nullter Ordnung ab. Die auf empirischer Grundlage erhaltenen Befunde von *Á. Kiss* werden durch unsere Ergebnisse bekräftigt.

LITERATUR

1. H. Bethe: Ann. Physik (5) **3**, 133 (1929).
2. F. E. Ilse und H. Hartmann: Z. physik. Chem. **197**, 239 (1951); Z. Naturforschung **6a**, 751 (1951).
3. H. Hartmann und H. L. Schläffer: Z. Naturforschung **6a**, 760 (1951).
4. Á. Kiss: Unveröffentlichter Bericht vor der Chemikergruppe der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, am 13. Februar 1953.
5. H. Eyring, J. Walter und G. E. Kimball: Quantum Chemistry (John Wiley and Sons, Inc., New York) 1948.

TERM SPLITTING IN ELECTROSTATIC COMPLEXES

T. KELEN
(Institute of General and Physical Chemistry of the University, Szeged)

Received November 5, 1955

Summary

The rate of term splitting was established in complexes of different symmetry, in the case of various original terms. The results show that a complete splitting takes place in complexes, the symmetry group of which, contains only one-dimensional representations. In complexes of holohedral symmetry, the rate of splitting is the same as in the corresponding complexes of hemihedral symmetry. The data obtained furnish no information on the sequence and difference of the formed terms, they indicate, however, the number of bands expected in the absorption spectra. The exactness of the statements depends on the successful choice of the applied functions of zero order. The results confirm the findings of Á. Kiss previously obtained by an empirical way.

РАСЩЕПЛЕНИЕ ТЕРМОВ В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

Т. КЕЛЕН
(Институт общей и физической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 5. ноября 1955 г.

Резюме

Автору удалось определить степень расщепления термов в комплексах различной симметрии, в случае различных оригинальных термов. Согласно полученным результатам расщепление во всех комплексах полное, симметрическая группа которых содержит

только одноразмерные репрезентации. В комплексах голоэдрической симметрии степень расщепления такая-же, как в соответствующем комплексе гемиэдрической симметрии. Полученные результаты не позволяют судить об очереди и разнице термов, они показывают только число ожидаемых в спектре поглощения полос. Правильность выводов автора находится в связи с успешностью выбора применяемых функций нулевого порядка. Результаты автора подтверждают выводы *А. Киши*, сделанные им ранее эмпирическим путем.

Tibor KELEN Budapest, VII. Lenin körút 5.

ÜBER DIE REAKTION DER MOLYBDAT-IONEN UND DES WASSERSTOFFPEROXYDS, III

BEMERKUNGEN ZUR EXISTENZ DER TETRA-PEROXYDIMOLYBDAT-IONEN

L. J. Csányi

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 26. November 1955*

Es wurde kürzlich gezeigt [1], daß bei der Reaktion zwischen Alkali-1-Molybdaten und Wasserstoffperoxyd eine zwei —OOH Gruppen enthaltende Verbindung, das Dihydroperoxyd-1-Molybdat entsteht. Die Bindungsweise des Wasserstoffperoxyds wurde von verschiedenen Gesichtspunkten aus bewiesen. Es wurde auch darauf hingewiesen, daß beim Peroxydieren der Polymolybdat-Ionen auch die oben erwähnte Verbindung entsteht. Fast gleichzeitig mit unseren Versuchen wurde von Jahr und Blanke [2] mitgeteilt, daß anläßlich einer ähnlichen Reaktion der Alkali-1-Wolframate, bzw. Molybdate, nicht Diperoxy-Mono-, sondern Tetraperoxy-Diwolframat, bzw. Molybdat-Ionen entstehen. Diese Feststellung steht — wie auch aus der vorliegenden Arbeit zu entnehmen ist — in Widerspruch mit den empirischen Tatsachen.

Wie bekannt, fanden Jahr und Lother [3] i. J. 1938, daß bei dem Peroxydieren der Wolframat-Ionen nicht Tetraperoxy-Diwolframat Ionen, wie von Rosenheim, Hakki und Krause [4] behauptet wurde, sondern ein Diperoxy-Monoderivat entsteht. Die Zusammensetzung der Verbindung ist gemäß ihren Analysenangaben: $\mathrm{NaHWO_6}$. Dies wurde auch mittels Dialysemessungen bekräftigt. Die peroxydierten Wolframat-Ionen gaben den in der Alkali-1-Wolframat-Lösung vorkommenden einfachen Ionen analoge Dialysenkoeffizienten. Die Ergebnisse von Jahr und Lother wurden später von Souchay [5] auf Grund theoretischer Überlegungen kritisiert; aus dem Wert

$$\left(\frac{\partial\,\mathrm{pH}}{\mathrm{d}\log e} = 1{,}40 - 1{,}46\right)$$

schlossen sie darauf, daß man mit dem Entstehen von dimeren und nicht von einfachen Ionen rechnen muß. Demgemäß wird also die Änderung anstatt durch Gl. (1)

$$[\mathrm{WO_4 \cdot aq}]^{2-} + \mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{H_2O_2} \rightleftharpoons [\mathrm{HWO_2(O \cdot O)_2 \cdot aq}]^- + 2\,\mathrm{H_2O} \qquad (1)$$

---

* Vorgelegt von Z. G. Szabó am 24. Mai 1957.

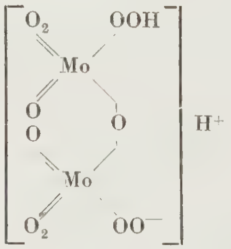
durch Gleichung (2) richtig wiedergegeben:

$$2\,[WO_4\cdot aq]^{2-} + 2\,H^+ + 4\,H_2O_2 \rightleftharpoons [W_2O_3(O\cdot O)_4\,aq]^{2-} + 5\,H_2O \tag{2}$$

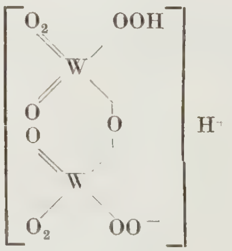
Jahr führte kürzlich mit Blanke kryoskopische Messungen durch um zu entscheiden, ob die Wahrheit seinen früheren Resultaten, oder aber eher denen von Souchay sowie Rosenheim und Mitarbeitern entspricht. Es wurde geprüft, wie groß die Gefrierpunktserniedrigung ist, die das peroxydierte Wolframat-Ion auf den eutektischen Punkt des Systems Eis-Natriumnitrat ausübt. Der Fixpunkt dieses Systems liegt bei —18,5 C°, welcher wegen der geringen spontanen Zersetzung der Peroxy-Wolframat-Ionen in diesem Falle als vorteilhaft betrachtet wurde. Bei der Ausführung der Versuche wurde der auf —18 C° abgekühlten Lösung des Natriumnitrats 1M Natriumwolframat, 3M Wasserstoffperoxyd und 1M Salpetersäure hinzugefügt. Zur Ermittlung der molaren Depression mußte die Menge des freien Wasserstoffperoxyds bestimmt werden, welche laut der Voraussetzung berechnet wurde, daß die Reaktion (1) oder (2) quantitativ abläuft. Der Wert der berechneten molaren Depression wurde auf $c = 0$ extrapoliert und $K_0 = 0{,}76°$ gewonnen. Eine frühere Messung ergab dagegen für Natriumwolframat $K_0 = 1{,}55°$. Aus diesen zwei Ergebnissen konnte darauf geschlossen werden, daß die Anzahl der kryoskopisch wirksamen wolframhaltigen Teilchen infolge der Wasserstoffperoxyd-Reaktion auf die Hälfte verringert wird, d. h. nicht mono-, sondern Peroxydiwolframat Ionen entstanden sind. Desgleichen wird erwähnt, daß diese Feststellung auch für die Molybdat-Wasserstoffperoxyd-Reaktion gültig ist.

Die von Jahr und Blanke aus diesen Versuchen gezogenen Schlüsse stehen im Widerspruch zu unseren Versuchsergebnissen:

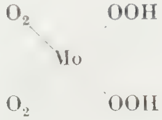
1. An Hand früherer Messungen [1] hatten wir festgestellt, daß die Dihydroperoxy-Molybdänsäure eine zweiprotonige Säure ist, die aber in nennenswerten Maße nur einbasisch dissoziiert. Das gleiche erhellt auch aus einer von Jahr und Lother im Jahre 1938 angegebenen Formel. Demzufolge ist also die obige Formulierung (Gl. 2) nicht richtig, statt des Ions $(Mo_2O_3(O\cdot O)_4\,aq]^{2-}$ muß Ion $[HMo_2O_3(O\cdot O)_4\,aq.]^-$ angenommen werden. Demnach dürfte die Struktur des angenommenen Tetraperoxy-Dimolybdat-, bzw. Wolframat-Ions folgende sein:



bzw.



2. Die von Gleu [6] untersuchte Tetraperoxy-1-Molybdänsäure, sowie die Wolframsäure sind zweiprotonige mittelstarke Säuren. Die Formel der Verbindung ist: H_2MoO_8. Ihre Strukturformel:



Die Zunahme der Proton-Dissoziation der beiden Perhydroxyl-Gruppen ist also der Anwesenheit der großen Menge Sauerstoffatome zuzuschreiben. In Analogie hierzu könnte auch erwartet werden, daß die Tetraperoxy-Dimolybdänsäure ebenfalls eine mittelstarke zweiprotonige Säure sei, wie es Jahr und Blanke annahmen. Dies wurde jedoch durch Versuchserfahrungen widerlegt.

Es kann aber dem Tetraperoxy-Dimolybdat, bzw. Wolframat in Anbetracht dessen, daß sich die peroxydierten Molybdat-, bzw. Wolframat-Ionen auf Zugabe einer Säure nicht polymerisieren lassen, kaum eine andere Struktur zugesprochen werden. Das Ausbleiben der Polymerisation ist auf den Austausch der beiden OH Gruppen durch OOH Gruppen zurückzuführen. Daher muß die obige Struktur als gültig angesehen und entsprechend den Versuchsangaben auch die »dimäre« Verbindung als eine einprotonige mittelstarke Säure betrachtet werden.

Untersucht man aber in der freien Peroxy-Molybdänsäure das Konzentrationsverhältnis des Molybdän-Atoms und Wasserstoffions, so kann die Struktur des Moleküls entschieden werden. Wenn nämlich das vorliegende Molekül eine dimäre Struktur besitzt, muß für das Konzentrationsverhältnis des Molybdän-Atoms und Wasserstoff-Ions 0,5 gewonnen werden, erhält man dagegen für den Wert dieses Konzentrationsverhältnis 1,0, so werden einfache Moleküle entstehen. Dementsprechend ist also die Anzahl der anwesenden Monomolybdat-Moleküle durch die der Langeäquivalente zu dividieren, so kann die Frage der Struktur entschieden werden. Die genannten Messungen wurden durchgeführt. Die zu den Messungen erforderliche Peroxy-Molybdänsäure wurde folgendermaßen hergestellt. Die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Natrium-Molybdat wurde in Anwesenheit eines neutralen und vorher mittels Luftstrom getrockneten H^+-Dovex 50 Kationaustauscher durchgeführt. Infolge der Wirkung des Molybdats färbte sich die Lösung sofort intensiv gelb und das Peroxydieren verlief durch den gleichzeitigen Ionenaustausch quantitativ. Eine entsprechende Menge der so hergestellten Lösungen wurde mit n NaOH mit einer Glaselektrode titriert. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle angeführt:

Na_2MoO_4 mMol	Verbrauchte Laugenmenge bis zum Äqu.-punkt			$\frac{Na_2MoO_4}{H_I^+}$	$\frac{Na_2MoO_4}{H_{II-I}^+}$
	I.	II.	II—I		
0,3	0,29	0,57	0,28	1,03	1,07
0,4	0,38	0,72	0,34	1,06	1,18
0,5	0,45	0,92	0,47	1,11	1,06
0,6	0,63	1,20	0,57	0,95	1,05

Wie aus den Angaben hervorgeht, ist der Wert der sowohl aus I als auch aus II—I Äquivalenzpunkt berechneten Verhältniszahl (Na_2MoO_4/H^+) ungefähr 1. Es kann deshalb behauptet werden, daß unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen einfache Ionen entstanden sind.

Einige Versuchen wurden auch mit Natriumwolframat durchgeführt. Die Resultate dieser Messungen stimmen mit den angeführten Angaben fast vollkommen überein, so daß das analoge Verhalten des Molybdats und Wolframats festgestellt werden kann.

Papierchromatographische Messungen führten zu analogen Ergebnissen. Es wurde Natriummolybdat, Dihydroperoxy-Molybdat und freie Säure auf den Papierstreifen aufgetragen. Die R_F-Werte der in entsprechendem Lösungsmittel (40 ml Wasser + 30 ml Isopolyalkohol + 50 ml Äthanol) aufgetragenen Substanzen waren folgende: im Falle der Monomolybdat-Ionen: 0,58 R_F, der Dihydroperoxy-Molybdat Ionen: 0,5—0,55, während bei Anwendung von freier Säure 0,5 R_F Wert gefunden wurde. Im Falle von Peroxy-Molybdaten waren die Flecke um vieles verschwommener, als bei reinen Monomolybdaten. Zwar weichen die gewonnenen R_F-Werte voneinander ab, jedoch nicht in so einem Maße, wie dies im Falle eines Moleküls von dimärer Struktur zu erwarten wäre. (Infolge der Verdoppelung des auch sonst hohen Molekulargewichtes würde nämlich die molekularspezifische papierchromatographische Methode einen wesentlich größeren Unterschied im R_F-Werte aufweisen, als gefunden wurde.)

Es sei erwähnt, daß wir unsere Ergebnisse auch durch Ionengewichts-Messungen unterstützen wollten. Da die Messungen von Jahr und Mitarbeitern, wie auch die unsrigen bei Zimmertemperatur durchgeführt wurden, wurde zur Bestimmung des Ionengewichts eine Glaubersalzschmelze (32,30° C) angewandt. Infolge der außerordentlich starken, vermutlich katalysierten Wasserstoffperoxyd-Zersetzung erhielten wir anfangs nur völlig unzuverlässige Werte. Durch geeignete Reinigung der Reagenzien wurde die Zersetzung unter 2—3% herabgesetzt. Wegen der zu beobachtenden Zersetzung wurde der Gesamtperoxydgehalt der Lösung sofort nach der Einstellung der Gleichgewichtstemperatur bestimmt. (Es wurde darauf geachtet, daß die zu Fehler führenden Induktionsreaktionen vermieden wurden [7].) Auf Grund unserer Messungen kann festgestellt werden, daß im Falle die Konzentration des Molybdats

0.05—0.15 M l beträgt, das Ionengewicht auf die Gegenwart einfacher Ionen hinweist, während bei höheren Konzentrationen die Bildung von dimeren Ionen angenommen werden muß. Diese Erfahrungen werden in einer anderen Mitteilung ausführlich besprochen.

Auf Grund der dargelegten Beweisen kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die Molybdat-Ionen in einer verdünnten Lösung bei Zimmertemperatur infolge der Einwirkung einer kleineren Menge Wasserstoffperoxyds in einfache Dihydroperoxy-1-Molybdat-Ionen umgewandelt werden.

Verfasser spricht seinen aufrichtigen Dank Prof. Dr. Z. G. **Szabó**, Korr. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, für sein stetiges Interesse aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde gezeigt, daß bei der Reaktion zwischen den Molybdat-Ionen und Wasserstoffperoxyd bei Zimmertemperatur in einer verdünnten Lösung nicht Tetraperoxy-Dimolybdat, sondern Dihydroperoxy-1-Molybdat entsteht. Im Falle von Wolframat, das sich dem Molybdat ähnlich verhält, werden unter denselben Versuchsbedingungen gleicherweise Dihydroperoxy-1-Wolframat-Ionen entstehen.

LITERATUR

1. L. J. **Csányi**: Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 1 (1955); Acta Chim. Hung. **14**, 69 (1958).
2. K. F. **Jahr**, M. **Blanke**: Z. anorg. Chem. **272**, 45 (1953).
3. K. F. **Jahr**, E. **Lother**: Ber. **71**, 1127 (1938).
4. A. **Rosenheim**, M. **Hakki**, O. **Krause**: Z. anorg. Chem. **209**, 175 (1932).
5. P. **Souchay**: Bull. soc. chim. France **16**, 122 (1949).
6. K. **Gleu**: Z. anorg. Chem. **204**, 67 (1932).
7. L. J. **Csányi**, F. **Solymosi**: Anal. Chim. Acta **15**, 501 (1956); Acta Chim. Hung. **13**, 257 (1958).

REACTION OF MOLYBDATE IONS WITH HYDROGEN PEROXIDE, III.

Notes on the existence of tetraperoxy dimolybdate ions

L. J. CSÁNYI

(Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, University Szeged)

Received November 26, 1955

Summary

It was shown that, in place of the presumed tetraperoxy dimolybdate ions, dihydroperoxy-1-molybdate ions form when molybdate ions react at room temperature with hydrogen peroxide. In the case of tungstate which is known to behave similarly to molybdate, dihydroperoxy-1-tungstate ions form in a similar way. On the basis of the measurements, the author is of the opinion that the earlier statements of **Jahr**, established by measurements of dialysis are correct, in contrast to recent cryoscopic measurements which led to improper conclusions, due to different causes.

О РЕАКЦИИ ИОНОВ МОЛИБДЕНАТА И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА, III.

Замечания к существованию ионов тетраперокси-димолибдената

Л. Й. ЧАНЬИ

(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 26. ноября 1955 г.

Резюме

Показано, что в процессе реакции ионов молибдената и перекиси водорода при комнатной температуре образуются не ионы тетраперокси-димолибдената, а ионы дигидроперокси-1-молибдената. В случае вольфрамата, ведущего себя подобно к молибденату, аналогично образуются ионы дигидроперокси-1-вольфрамата. На основании своих измерений автор считает правильными основывающиеся на измерениях диализа более ранние установления Яра напротив новейшим криоскопическим измерениям, приводившим по различным причинам к неправильным выводам.

László J. Csányi Szeged, Beloiannisz tér 7.

THE OXIDATION POTENTIAL OF THE PEROXY-ACIDS OF SULPHUR

L. J. Csányi

(Institute for Inorganic and Analytical Chemistry, University, Szeged)

Received November 26, 1955*

The oxidation potential of peroxydisulphuric acid, or of its salts computed from thermodynamic data has been reported as 2,01 V [1]. This value corresponds with the fact, that peroxydisulphate is one of the strongest oxidizing agents. *E. g.* it is capable of forming ozone, it oxidizes silver(I) ions into di- or trivalent state. The oxidation potential of ozone was calculated at 2,07 V [1], while that corresponding to the electron transfer at $Ag^{2+} + e \rightleftharpoons Ag^{+}$ was found by Noyes and co-worker to be as high as 1,91 V [2].

Earlier experiments, however, did not prove the value of 2,01 V for the potential of peroxydisulphate. Thus *e.g.* Price [3] found, that the oxidation potential of peroxydisulphate is nearly equal to that of bichromate. The measurements of Thiesse [4] supported the estimation of Price: the potential of 0,05 *M* potassium peroxydisulphate in a solution of pH 0 was 1,36 V vs. normal H_2 electrode.

Apart from the above investigations, as far as we know, no experiments have been carried out hitherto in order to determine the oxidation potential of peroxydisulphate.

Potential of platinum electrode in peroxydisulphate solutions

In diluted peroxydisulphate solutions the potential measured was 0,8—1,1 V vs. normal calomel electrode. This potential becomes, even if not always regularly, with increasing peroxydisulphate concentrations more and more positive.

In diluted solutions of peroxydisulphate, not only the magnitude, but also the velocity of setting in of the potential varies, depending on pH values. In a freshly prepared solution of peroxydisulphate the potential exhibits an initial value of 300—400 mV which, depending on the hydrogen ion concentration, slowly or rapidly increases. Thus *e. g.* in a neutral solution the potential reaches its maximum in 12—14 hours, in the case of 10% sulphuric acid in 1 hour, in 20% sulphuric acid in 30 minutes, while in 40% sulphuric acid in 6—8 minutes. The high potential value thus obtained does not remain constant, but it decreases after a shorter or longer time. In all cases when. due to the high acid concentration, potential sets in rapidly, the lowering of the potential from the maximum value takes place in a shorter time than in neutral or weak acidic solutions.

---

* Presented May 24, 1957 by Z. G. Szabó.

The fact that the rate of the setting in of the potential depends on the acid concentration indicates that in a peroxydisulphate solution the substance that may act as to determine the potential is not present at the beginning, *i. e.* the peroxydisulphate ion itself would not be capable of determining the potential.

In order to support the above assumption, we made use of the observation of CHARLOT [5] according to which on the effect of the addition of a small quantity of potassium iodide the peroxydisulphate potential will drop. The experiments were carried out as follows :

40 ml freshly prepared 0,1 N peroxydisulphate solution were introduced into the vessel 1 (Fig. 1), then 20 ml of previously purified carbon tetrachloride added, and through the side tube an electrolytic contact was made with a normal calomel electrode. The Pt electrode was introduced into the vessel through the upper hole. The electrode served as a stirrer at the same time (900—1000 rpm).

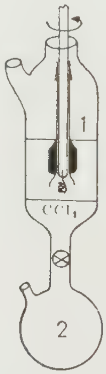


Fig. 1

During stirring the potential was regularly measured. It was found that after about 13 hours the potential became practically constant : 920 mV against normal calomel electrode. The starting potential was 300 mV. After reaching the equilibrium potential, 1,0 ml of 0,01 N potassium iodide was pipetted to the solution. The potential promptly lowered to 460 mV. When the liberation of iodine had been completed, iodine was removed by extraction with carbon tetrachloride that was allowed to flow into bulb 2. The extraction was repeated with fresh carbon tetrachloride. By removing iodine, the potential decreased to 380 mV to rise again slowly during further stirring. After 14 hours it proved again to be 923 mV.

This may be due to formation, in the neutral peroxydisulphate solution, of the substance determining the high potential. The quantity of this active substance is, however, rather small as it is shown that by the addition of potassium iodide in a small quantity (equivalent to the 1/400 part of peroxydisulphate originally present) the potential suddenly drops to a very low value. The removal of iodine with carbon tetrachloride hardly affects the potential. On being allowed to stand longer the potential again rises. This period of time is about the same as that required for the setting in of the potential of a fresh solution. Consequently, it is reasonable to believe, that instead of peroxydisulphate ions, their decomposition products are able to determine the oxidation potential. The circumstance that the time required for the setting in of the potential depends on the acid concentration is fully in agreement with the points above outlined. On the basis of the results of a number of authors [6] it is known that the decomposition of peroxydisulphate ions depends largely on acidity : the degree of the decomposition increases with rising acid concentrations.

From the investigations of the authors cited, it is clear, that peroxydisulphate first decomposes in peroxysulphate (Caro's acid), then in hydrogen peroxide. It may thus be expected, that one of these two decomposition products may determine the potential. The question which one of these can play role in the potential controlling process, can be decided without any experiment. Namely, according to the measurements of THIESSE [4] and BOCKRIS and OLDFIELD [7] the potential of hydrogen peroxide is 0,84 V at pH 0. This value is much lower than the one measurable in peroxydisulphate solutions.

In order to elucidate the role of Caro's acid in the potential controlling process it was examined first whether *in substantia* Caro's acid prepared by different methods really give such a high potential. To this end Caro's acid or its salt was prepared by the following methods :

a) In a test tube, on intensive cooling, hydrogen peroxide was overlayered to concentrated sulphuric acid, and the crystals thus formed were separated.

b) Caro's acid was prepared according to D'ANS and FRIEDRICH [8] and care was taken that the chlorine evolved be fully removed by air suction.

c) Potassium peroxysulphate was prepared according to VALLANCE [9].

d) The salt obtained by method *c)* was converted into free acid by a cation exchanger.

The potentials formed with the above preparations were :

a) $E_H = 1360$ mV (vs normal H_2 electrode)
b) $E_H = 1320-1340$ mV
c) $E_H = 1080-1380$ mV
d) $E_H = 1390$ mV

The data referred to include qualitative evidence of the fact, that the value of the potential of pure Caro's acid, or that of its salt, is actually as high as it was observed in a hydrolyzed peroxydisulphate solution. Accordingly, the measurable potential in the solution of peroxydisulphate is equal to that of Caro's acid or of its salts. Nevertheless, there exists a considerable difference between the two systems. In peroxydisulphate solutions at pH 7—3, the setting in of the potential takes some hours, while in solutions containing *in substantia* Caro's acid the potential soon shows a high value, and, at most it only takes a few moments to reach the equilibrium potential (see the following tables).

There exists a difference not only in the rate of setting in of the potential in solutions containing Caro's acid *in substantia*, but also in the titration with potassium iodide. In order to decrease the maximum potential in the case of a neutral solution of peroxydisulphate, as already mentioned, it is sufficient to use potassium iodide in a quantity equivalent to that of the 1/400 part of peroxydisulphate. However, if Caro's acid is titrated with a diluted potassium iodide solution the potential varies but slightly at the beginning. This is proved by the following titration (Table I).

Table I

The composition of the solution titrated was : 10 ml 0,01 *N* Caro's acid + 10 ml 0,1 *N* sulphuric acid + 25 ml water

0,00 ml	0,01 *N* KJ	0,0 min.	1048 mV (vs. normal calomel electrode)
0,00	0,01 *N* KJ	1 ,,	1050 ,,
0,00	0,01 *N* KJ	5 ,,	1052 ,,
0,00	0,01 *N* KJ	12 ,,	1053 ,,
0,00	0,01 *N* KJ	25 ,,	1054 ,,
1,00	0,01 *N* KJ		1050 ,,
2,00	0,01 *N* KJ		1045 ,,
4,00	0,01 *N* KJ		1044 ,,
7,00	0,01 *N* KJ		1040 ,,
8,00	0,01 *N* KJ		1028 ,,
9,00	0,01 *N* KJ		1023 ,,
9,50	0,01 *N* KJ		1000 ,,
10,0	0,01 *N* KJ		960 ,,
11,0	0,01 *N* KJ		560 ,,
11,5	0,01 *N* KJ		410 ,,

It is shown that a considerable decrease of the potential only follows, when the whole quantity of Caro's acid has been reduced. A similar behaviour can be observed on titrating the solution of peroxydisulphate ions, in the presence of 10% sulphuric acid, with a potassium iodide solution (Table II).

Table II

The composition of the solution titrated was : 40 ml 0,1 *N* potassium peroxydisulphate + 10 ml 50% sulphuric acid

0,00 ml	0,01 *N* KJ	0 min.	710 mV (vs. normal calomel electrode)
0,00	0,01 *N* KJ	5 ,,	860 ,,
0,00	0,01 *N* KJ	10 ,,	870 ,,
0,00	0,01 *N* KJ	30 ,,	910 ,,
0,00	0,01 *N* KJ	50 ,,	940 ,,
0,00	0,01 *N* KJ	60 ,,	965 ,,
0,00	0,01 *N* KJ	170 ,,	960 ,,
0,5	0,01 *N* KJ		920 ,,
1,0	0,01 *N* KJ		895 ,,
1,5	0,01 *N* KJ		880 ,,
2,0	0,01 *N* KJ		870 ,,
3,0	0,01 *N* KJ		855 ,,
4,0	0,01 *N* KJ		845 ,,
5,0	0,01 *N* KJ		830 ,,
6,0	0,01 *N* KJ		815 ,,
6,5	0,01 *N* KJ		770 ,,
7,0	0,01 *N* KJ		570 ,,

Now the potential does not decrease on the addition of 1 ml 0,1 *N* potassium iodide, but only on the effect of a considerably greater quantity. This means that on dealing with such a high acid concentration more Caro's acid is formed.

On comparing this experiment with the foregoing one, it can be seen, that the potential measured depends on the concentration of Caro's acid. On the other hand, it gives information on the effect of a small quantity of the reducing agent, that the potential will only decrease if a quantity of the reducing agent equivalent to that of the Caro's acid formed will be added to the solution.

With the knowledge of these, the determination of the potential of Caro's acid could take place. The dependence of the potential on the Caro's acid concentration measured was first examined at a given hydrogen ion concentration. Thereafter, keeping the concentration of Caro's acid constant, the pH-dependence of the potential was established.

The value of the potential as a function of the concentration of Caro's acid

The measurements were carried out as follows: to 40 ml 1 *N* sulphuric acid 0.1—10 ml entirely pure $6{,}5 \cdot 10^{-2}$ *M* Caro's acid (free from hydrogen peroxide

Table III

I	II	III	IV	
	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$ *M* Caro's acid concentration			
1096 mV	1085 mV	1077 mV	1094 mV	0 min.
1100 ,,	1098 ,,	1090 ,,	1102 ,,	5 ,,
1105 ,,	1107 ,,	1095 ,,	1105 ,,	10 ,,
1109 ,,	1108 ,,	1101 ,,	1106 ,,	15 ,,
1109 ,,	1108 ,,	1103 ,,	1107 ,,	20 ,,
	average value: 1107 mV			
	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$ *M* Caro's acid concentration			
1038 mV	1017 mV	1020 mV	1010 mV	0 min.
1093 ,,	1069 ,,	1080 ,,	1078 ,,	5 ,,
1097 ,,	1088 ,,	1084 ,,	1087 ,,	9 ,,
1099 ,,	1095 ,,	1091 ,,	1094 ,,	20 ,,
1099 ,,	1095 ,,	1094 ,,	1092 ,,	25 ,,
	average value: 1095 mV			
	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$ *M* Caro's acid concentration			
1030 mV	1014 mV	1010 mV	1005 mV	0 min.
1058 ,,	1027 ,,	1038 ,,	1010 ,,	5 ,,
1058 ,,	1053 ,,	1044 ,,	1052 ,,	10 ,,
1060 ,,	1058 ,,	1047 ,,	1056 ,,	15 ,,
1060 ,,	1059 ,,	1050 ,,	1058 ,,	20 ,,
	average value: 1057 mV			
	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$ *M* Caro's acid concentration			
750 mV	740 mV	710 mV	738 mV	0 min.
850 ,,	788 ,,	795 ,,	790 ,,	5 ,,
930 ,,	842 ,,	870 ,,	863 ,,	10 ,,
994 ,,	985 ,,	967 ,,	980 ,,	15 ,,
1006 ,,	997 ,,	990 ,,	998 ,,	20 ,,
1004 ,,	997 ,,	992 ,,	998 ,,	25 ,,
	average value: 999 mV			

and peroxydisulphate) was added and the samples completed to 50 ml volume with $6{,}5 \cdot 10^{-2}$ *M* potassium sulphate. The pH of these solutions is 0,70. In order to get reliable data in the measurements of the potential, four Pt electrodes were applied. The measurements were carried out at 21 ± 0,1°C temperature. The reproducibility of the measurements — as shown in the data below — is rather poor. As is well observable, the deviation depends on the history of the electrodes.

Potential values were plotted against the logarithm of the concentration of Caro's acid. We obtained a straight line which has a slope of 54 mV (Fig. 2, curve *a*). In the same graph we plotted also potential values (denoted by circles) obtained at the same pH value, but at varying total sulphate ion concentrations. These values fit the straight line indicating, that the potential does not depend, or at least only to a rather small extent, on the ionic strength (on the sulphate ion concentration).

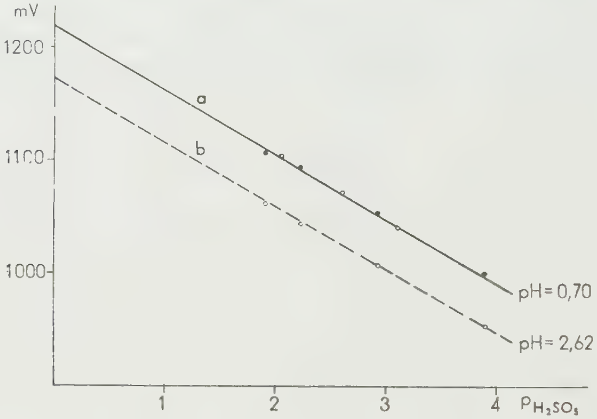


Fig. 2. Variation of the oxidation potential of peroxysulphuric acid as a function of the concentration of peroxysulphuric acid

The pH-dependence of the potential of Caro's acid

The variation of the potential of $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ *M* Caro's acid with the hydrogen ion concentration of the solution, was measured at a total ion concentration equal to that of the former series of measurements. The pH of the solution was adjusted by addition of sulphuric acid with the exception of two cases, when phosphate buffer was applied. Then, indeed, the total ion concentration of the solution changed. The pH of the solution was measured with a glass electrode after the potential was recorded. The value of the potential was again determined with the application of four electrodes, the average values of which are summarized in Table IV.

Table IV

0,14 pH	1079 mV	equilibrium potential vs. normal calomel electrode
0,70 ,,	1096 ,,	
1,82 ,,	1085 ,,	
2,2 ,,	1065 ,,	
2,42 ,,	1049 ,,	
2,62 ,,	1042 ,,	
2,70 ,,	1035 ,,	
3,18 ,,	1007 ,,	
3,40 ,,	992 ,,	
4,08 ,,	954 ,,	
5,30 ,,	883 ,,	(in phosphate buffer)
6,25 ,,	826 ,,	(in phosphate buffer)

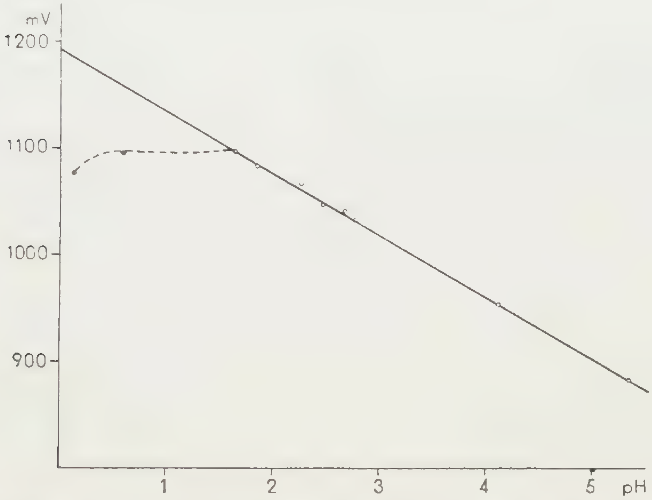


Fig. 3. Variation of the oxidation potential of the peroxysulphuric acid as a function of pH

On plotting potentials measured against the pH of the solution, again a straight line appears (Fig. 3). The slope of the line is 59 mV, *i. e.* the potential is linearly proportional to the pH of the solution. Fig. 3 shows the deviation from the straight line towards the lower pH values. In this pH range the potential changes, but slightly, or it becomes lower with decreasing pH values. Therefore, it seemed necessary to carry out some measurements for establishing the dependence of potential on the concentration of Caro's acid at higher pH values. The data obtained at pH 2,62 are summarized in Table V and illustrated in Fig. 2 (curve *b*), respectively.

Table V

$p_{H_2SO_5}$	Equilibrium potential
1,88	1061 mV vs. normal calomel electrode
2,18	1042 ,, ,, ,, ,, ,,
2,88	1007 ,, ,, ,, ,, ,,
3,88	953 ,, ,, ,, ,, ,,

All measurements were carried out at pH 2,62

It can be seen that the slope of the line is the same as at pH 0,70.

Returning to the discussion of Fig. 3, it was assumed that the deviation from the straight line at lower pH values was due to the hydrolysis of Caro's acid to hydrogen peroxide. Namely, in experiments carried out at pH 0,70, if a small quantity of Caro's acid was present ($10^{-3,88}$ M) the potential depended largely on the stirring of the solution. Such a behaviour could only be observed, if the solution of Caro's acid contained hydrogen peroxide, too. The assumption above mentioned, is supported by other points, that on adding titanium(IV) sulphate to the solution of Caro's acid the potential increases. *E.g.* the 930 mV potential measured in a solution of Caro's acid also containing hydrogen peroxide, on the addition of 5 ml 0,1 N $Ti(SO_4)_2$, increased to 1078 mV. However, no change in colour occurred. In order to present full evidence, it should be noted that the potential of pure titanium(IV) hydrogen peroxide complex, does not differ from that of hydrogen peroxide.

Remembering, however, that Caro's acid can be kept for weeks without decomposition in a 5—10% sulphuric acid solution, it seems to be a contradiction, that the deviation from the correlation observed at lower pH values, is caused by the appearance of hydrogen peroxide. Therefore, it became necessary to examine, whether hydrogen peroxide at all influences the potential, further, what is the least quantity of hydrogen peroxide that results in a considerable potential change. In order to clear up this question, potential measurements were carried out during which the quantity of hydrogen peroxide was varied at a constant concentration of Caro's acid and at constant pH. The results are summarized in Table VI.

Table VI

50 ml solution containing $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ M Caro's acid

$p_{H_2O_2}$	pH = 1,58	pH = 2,66	pH = 3,60
5,37	—	935 mV	—
5,11	957 mV	—	850 mV
4,82	910 ,,	—	798 ,,
4,67	—	836 ,,	—
4,41	850 ,,	—	746 ,,
3,36	—	790 ,,	—
4,10	806 ,,	—	700 ,,
4,08	—	747 ,,	—
3,91	—	722 ,,	—
3,79	762 ,,	—	653 ,,
Initial potentials :	1100 mV	1042 mV	980 mV

The data of Table VI are illustrated in Fig. 4. It can be well observed, that the potential of Caro's acid may already be sensibly affected by the addition of a very small quantity of hydrogen peroxide ; the slope of the straight line is around 150 mV. The experiments carried out at different pH values also gave straight lines, running parallel to each other. The distance between the two lines: 58 mV, could be calculated for the value of the gradient $\Delta E/\Delta pH$. This shows that the pH dependence of the potential of Caro's acid had not changed, even in the presence of hydrogen peroxide.

On extrapolating to the initial values of the potential in the graph, in the case of the measurements carried out on all the three pH values, a value of about $p_{H_2O_2} = 6,1$ was obtained. Accordingly, in the used solution of Caro's acid, as a consequence of the hydrolysis, that quantity of hydrogen peroxide was present. This value can be regarded, however, only as a limiting value, for if no extra hydrogen peroxide is given to the solution, only in the case of dilute Caro's acid can the potential dependence on stirring be observed, that unequivocally points to the very presence of hydrogen peroxide. Consequently, it could be conluded, that in that case, if a smaller quantity of hydrogen peroxide is present in the solution than the limiting value, it would not influence the potential. To get evidence for this, measurements were carried out during which less than 10^{-6} M hydrogen peroxide was added to the solution of Caro's acid. One of these measurements is illustrated in Table VII. (Fig. 4, broken line.)

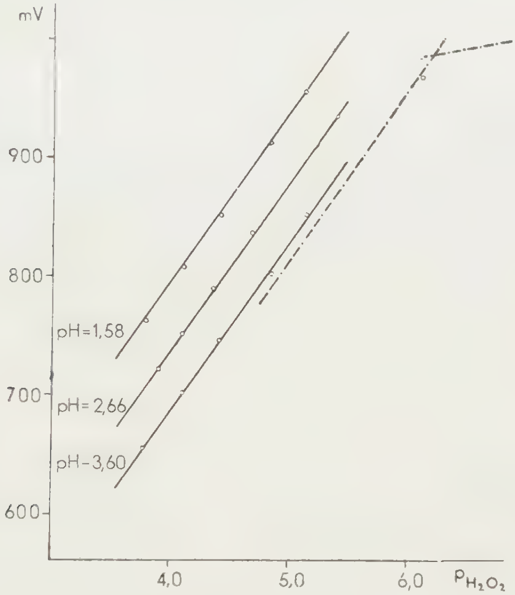


Fig. 4. Dependence of the oxidation potential of peroxysulphuric acid on the concentration of hydrogen peroxide

The curve obtained supports the assumption, that a threshold value really exists, and if the quantity of hydrogen peroxide is smaller than that, practically the potential varies but slightly. Table VII enlists the values of the potentials measured during stirring, as well as in the unstirred solution. It can

Table VII

Titration of 50 ml $10^{-2,88}$ *M* solution of Caro's acid with $1,35 \cdot 10^{-4}$ *M* hydrogen peroxide at pH 1,80. Temperature 21,1° C

	$p_{H_2O_2}$	Potential during stirring	 without stirring
0,00 ml H_2O_2 solution	—	1005 mV	1015 mV
0,10 ,, ,,	6,57	995 ,,	1015 ,,
0,20 ,, ,,	6,27	990 ,,	1015 ,,
0,30 ,, ,,	6,07	972 mV	1013 mV
0,40 ,, ,,	5,97	957 ,,	1009 ,,
0,50 ,, ,,	5,87	945 ,,	1003 ,,
1,00 ,, ,,	5,58	901 ,,	986 ,,
2,00 ,, ,,	5,28	860 ,,	944 ,,
5,00 ,, ,,	4,91	800 ,,	900 ,,

be seen, that the static potential is always more positive than the dynamic one (if the solution is stirred). The dependence of the potential on the concentration of Caro's acid was studied at constant pH, as well as at a constant hydrogen peroxide concentration (Table VIII).

Table VIII

The change of the Caro's acid potential as a function of Caro's acid at pH 2,62 and at constant hydrogen peroxide concentration

$p_{H_2SO_5}$	$p_{H_2O_2} = 5,20$	4,60	4,20	3,75
1,88	957 mV	870 mV	807 mV	737 mV
2,18	909 ,,	821 ,,	762 ,,	695 ,,
2,88	809 ,,	723 ,,	661 ,,	595 ,,

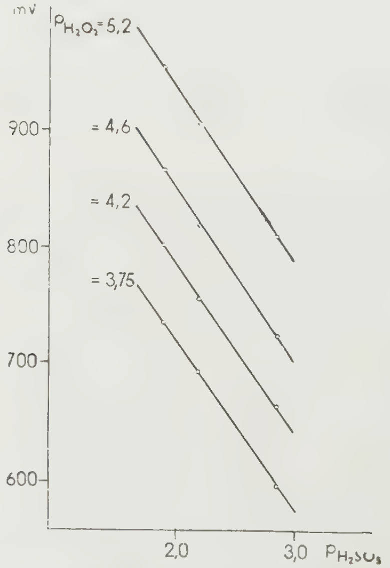


Fig. 5. Variation of the oxidation potential with the concentration of peroxysulphuric acid in the presence of hydrogen peroxide

Fig. 5 shows that the potential changes, to a considerable extent, with the variation of the concentration of Caro's acid. Again the slope is round 150 mV $\left(\frac{\Delta E}{\Delta p_{H_2SO_5}}\right)$.

Finally it was studied, what potential values may be obtained in a solution, where beside Caro's acid, also a given quantity of hydrogen peroxide is present, and the corresponding parts of which solution are diluted to different extents (Table IX).

Table IX

p_{H_2SO}	$p_{H_2O_2}$		
3,88	6,10	equilibrium potential :	803 mV
2,88	5,10	,, ,,	804 ,,
2,18	4,40	,, ,,	806 ,,
1,88	4,10	,, ,,	799 ,,

All measurements were carried out of pH 2,62

Since the concentration ratio of Caro's acid and hydrogen peroxide was constant with the different dilutions, further the pH was also kept at a constant value, the potential proved to be — as expected — constant, too.

Discussion

The results of measurements can be summarized as follows.

Without addition of H_2O_2

a) The potential varies by 54 mV per units of exponent of Caro's acid.

b) The potential varies by 59 mV per pH units. However, already at pH values lower than 1,8 a deviation may be observed from the above correlation. The measured potential is lower than expected, on the basis of the function determined at higher pH values.

c) In extremely diluted solutions of Caro's acid (about 10^{-4} *M*) at acidities exceeding pH 1, the potential may be greatly influenced by stirring.

In an unstirred solution the potential is always more positive than in a stirred one. The rate of stirring, of course, affects the potential, too.

With addition of H_2O_2

a) The potential varies by 147—150 mV per units of H_2O_2 exponent.

b) The potential varies by 148—151 mV per units of exponent of Caro's acid.

c) The potential varies by 58 mV per pH units.

d) The potential greatly depends on the motion of the solution. The static potential is always more positive than the dynamic one.

It is to be noted whether the hydrogen peroxide is higher or lower than 10^{-6} *M*, the potential does not depend on the oxygen and sulphate ion concentration, respectively.

Accordingly, the potential of peroxysulphuric acid can be described by the following equations :

Without addition of hydrogen peroxide,

$$E = 1{,}603 - 0{,}059 \text{ pH} - 0{,}054 \text{ p}_{H_2SO_5}$$

and on adding hydrogen peroxide,

$$E = E_0 + 0{,}058 \log \frac{[H_2SO_5]^{5/2}[H^+]}{[H_2O_2]^{5/2}}$$

The obtained results show at first sight, as if the potential controlling process would be different in the above two cases. Considering, however, the stability of the neutral or diluted acidic solution of the peroxysulphuric acid, it must be established that although hydrolysis is in a neutral or dilute acidic solutions a rather slow process, yet the appearance of hydrogen peroxide must be assumed in every case. If this is accepted, it seems more likely that in presence of both rather small and great quantities of hydrogen peroxide, the potential controlling process is the same. On reducing, however, the hydrogen peroxide concentration, below the threshold value of 10^{-6} *M*, the potential changes but slightly (see Fig. 4, broken line).

Now let us interprete the experimental observations why the potential dependence on the concentration of Caro's acid changes when more than 10^{-6} *M* hydrogen peroxide are added. This may be due to the variation of the concentration ratio of peroxysulphuric acid and hydrogen peroxide.

Without addition of hydrogen peroxide, the hydrolysis of peroxysulphuric acid yields hydrogen peroxide. If the hydrolysis would occur according to the equilibrium reaction :

$$H_2SO_5 + H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + H_2SO_4$$

we should expect that the potential be independent of Caro's acid concentration, since at different dilutions the concentration ratio $[H_2SO_5]/[H_2O_2]$ is constant. The measurements, however, show just the opposite. The variation of Caro's acid concentration yields a potential gradient of 54 mV. According to the foregoing, this means that the concentration ratio of Caro's acid and hydrogen peroxide varies with the dilution which is, however, only possible if the hydrolysis does not lead to an equilibrium under the given experimental conditions. This is fully supported by experiences : at lower sulphuric acid concentrations the above process is shifted towards the direction of hydrogen peroxide formation, and only at concentrations above 50% may the formation of Caro's acid be observed. It is thus understandable, that if hydrogen peroxide is added to a solution of Caro's acid (in a considerably greater quantity than that formed in hydrolysis), the concentration ratio $[H_2SO_5]/[H_2O_2]$ changes, and thus the value of the potential gradient changes, too. In other words, the change of the potential gradient occurs independently of the potential controlling process.

On considering further that a concentration of hydrogen peroxide lower by 2—3 orders than that of Caro's acid already present causes a considerable potential change, the idea arises that it is not the Caro's acid itself, but an active substance formed therefrom that takes part in the potential equilibrium. The quantity of the active substance is considerably less than that of hydrogen peroxide formed by hydrolysis, or is at most commeasurable with it. The assumption of the transformation Caro's acid → active substance is supported by the following observations, too.

a) A Pt electrode dipped into a solution containing Caro's acid, soon shows a high potential value, yet the reaching of the equilibrium potential takes about 15—20 minutes. During this time, the active substance presumably accumulates on the electrode surface, and the value of the potential becomes constant.

b) It was already reported [10] that the reaction between Caro's acid and hydrogen peroxide proceeds rather slowly, therefore the abrupt drop of the potential cannot be due to this reaction, for the simple reason that the great decrease of the potential already occurs on the effect of hydrogen peroxide concentrations lower by 2—3 orders than that of Caro's acid present.

c) The fact that the potential greatly depends on the stirring of the solution again points to the foregoing. Namely, the concentration of hydrogen peroxide, as a result of stirring, becomes higher on the electrode surface, thus causing potential decrease.*

The accumulation of hydrogen peroxide on the electrode surface may influence the potential in two ways. On one hand, hydrogen peroxide reacts with the active substance assumed, and, on the other hand, it participates in the potential equilibrium as a product of reduction of active substance.

Therefore, in order to interpret the potential dependence in 5/2 power, observed when $[H_2O_2] > 10^{-6}$ *M*, it was assumed that it is not Caro's acid itself, but an active substance that takes part in the potential controlling process. The quantity of this active substance formed on the electrode surface is proportional to the concentration of Caro's acid. Further, it was assumed, that hydrogen peroxide would undergo a reaction on the electrode surface with a part of the active substance.

---

* In that case, if the active substance would form from Caro's acid not only on the electrode surface, the effect of stirring could not be interpreted. Namely, in such cases the active substance forming in the bulk of the solution, as well as hydrogen peroxide, must get to the surface of the electrode. Stirring, however, would similarly accelerate the diffusion of the active substance and that of hydrogen peroxide, therefore, no variation of the potential can be expected as a result of stirring. However, if the active substance only forms on the electrode surface, stirring may lead to an apparent increase of hydrogen peroxide concentration, as already pointed out, and the potential will drop.

On the nature of active substance the following observations give information :

a) The potential does not depend on the concentration of oxygen and sulphate ions.

b) The potential depends on the hydrogen peroxide concentration. Namely, on increasing the hydrogen peroxide concentration, the potential decreases. Thus it is likely, that hydrogen peroxide represents the reduced form of the potential controlling redox system.

c) The value of oxidation potential is, according to the measurements, about 1,6 V.

On considering the foregoing, the assumption agrees with the experimental results, if the active substance is identified with the perhydroxyl radical. The potential controlling process is thus :

$$H_2O_4 + 2\,H^+ + 2\,e \rightleftharpoons 2\,H_2O_2 \tag{1}$$

A possible way for the formation of the perhydroxyl radical is represented by the following scheme :

$$\begin{array}{c}
2\,(H_2SO_5 \rightleftharpoons HSO_5^- + H^+) \\
2\,(H_2SO_5 \rightleftharpoons \cdot OH + HSO_4^{\cdot}) \\
2\,(HSO_5 + \cdot OH \longrightarrow HSO_5^{\cdot} + OH\ ) \\
2\,(HSO_5^{\cdot} + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HO_2^{\cdot}) \\
2\,HSO_4^{\cdot} + H_2SO_5 + H_2O \longrightarrow 3\,H_2\,SO_4 + O_2)^* \\
2\,HO_2 \rightleftharpoons H_2O_4 \\
\hline
5\,H_2SO_5 + H_2O \longrightarrow H_2O_4 + 5\,H_2SO_4 + O_2
\end{array}$$

Similarly, under the action of hydrogen peroxide on the electrode surface, the following reactions may occur :

$$\begin{array}{c}
H_2O_4 + H_2O_2 \longrightarrow H_2O_3 + H_2O + O_2 \\
H_2O_3 + H_2O_2 \longrightarrow H_2O_4 + H_2O \\
H_2O_4 + H_2O_2 \longrightarrow H_2O_3 + H_2O + O_2 \\
H_2O_3 \longrightarrow H_2O + O_2 \\
\hline
3\,H_2O_2 + H_2O_4 \longrightarrow 3\,O_2 + 4\,H_2O
\end{array}$$

On the basis of the equations the rate of the formation, respectively, decomposition of the active substance, H_2O_4, is :

$$\frac{d\,[H_2O_4]}{dt} = k_1\,[H_2SO_5]^5[H_2O]\,; \quad -\frac{d\,[H_2O_4]}{dt} = k_2\,[H_2O_2]^3[\,H_2O_4]$$

---

* This process is rendered probable by the reaction running between H_2O_2 and H_2SO_5, since $HSO_4^{\cdot}$ undergoing a reaction with water yields H_2O_2.

When the stationary equilibrium sets in, the following equation holds :

$$k_1\,[H_2SO_5]^5[H_2O] = k_2\,[H_2O_2]^3[H_2O_4]\,, \quad \text{from this}$$

$$[H_2O_4]\ \text{stat.} = \frac{k_1\,[H_2SO_5]^5}{k_2\,[H_2O_2]^3}\,[H_2O]\,, \quad \text{and}$$

$$\frac{k_1}{k_2}\,[H_2O] = k\,.$$

On establishing the known **Peters** equation for the potential equilibrium,

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[H_2O_4]\,[H^+]^2}{[H_2O_2]^2}$$

and on substituting the stationary concentration calculated, we get :

$$E = E_0 + 0{,}059\log\ k^{1/2}\,\frac{[H_2SO_5]^{5/2}[H^+]}{[H_2O_2]^{5/2}} \qquad (2)$$

On extrapolating to $p_{H_2SO_5} = 0{,}00$ and pH $= 0{,}00$ in Figs. 2 and 3, respectively, a value of 1603 mV may be obtained for the normal potential of Caro's acid.

The apparent value of the normal potential enables us to calculate the value of the constant in equ. 2. During the measurements it was assumed that

Table X

The value of the apparent normal potential obtained from the data of measurements carried out under different experimental conditions

$p_{H_2SO_5}$	pH	$p_{H_2O_2}$	Equilibrium potential (vs. normal calomel electrode)	Normal potential (vs. normal H_2 electrode)
2,18	1,60	6,07	1100 mV	1618 mV
2,18	3,00	6,07	1017 ,,	1608 ,,
2,18	5,00	6,07	898 ,,	1606 ,,
2,18	1,58	5,10	958 ,,	1609 ,,
2,18	1,58	3,80	766 ,,	1608 ,,
2,18	2,66	4,40	792 ,,	1609 ,,
2,18	3,60	5,00	830 ,,	1615 ,,
1,88	2,62	5,20	956 ,,	1609 ,,
2,18	2,62	3,75	695 ,,	1607 ,,
2,88	2,62	6,60	1007 ,,	1604 ,,
1,88	2,62	4,10	799 ,,	1613 ,,
2,88	2,62	5,10	804 ,,	1618 ,,
			average value :	1610 mV

e. g. in a solution containing $10^{-2,18}$ M Caro's acid at pH 2,66, the value $10^{-6,0}$ obtained for the limit concentration of hydrogen peroxide is equal to the actual hydrogen peroxide content of the solution. Thus the value of the constant, k, becomes $10^{-23,6}$, *i. e.* a value can be taken of round 10^{-24}.

With the knowledge of the constant, the value of the normal potential was calculated from the potentials measured in the absence, and in the presence of hydrogen peroxide (Table X).

The mean value of the calculated normal potential is 1610 mV. The greatest deviation is ±0,5%. Based on this, the assumption seems acceptable, that the potential controlling process is the same both in the absence and in the presence of hydrogen peroxide. Since the calculations in all cases were made with concentrations instead of activities, the data obtained may thus be regarded only as an apparent normal potential.

The potential for equation (1) calculated from thermodynamic data is 1,5 V. Although there is a considerable difference between data found and calculated, equilibrium (1) cannot be rejected, considering the different approximations applied in computing the free energy values, as pointed out by Evans, Hush and Uri [11].

The calculated concentration of active substance, H_2O_4, proved to be very low (about 10^{-16} M) also in the case of a relatively large quantity of Caro's acid and rather small quantity of hydrogen peroxide. If, however, the assumption that H_2O_4 forms from the Caro's acid proves to be right only on the electrode surface, the concentration calculated for 50 ml volume of solution, will be considerably higher when the data are recalculated in the volume of the film surrounding the electrode. (The volume of this film is supposed to be 10 Å in thickness and, with respect to the Pt wire, 20 mm in length and 0,35 mm in diameter, is about $2,10^{-8}$ ml. The conversion factor is thus $50/2,10^{-8} = 2,510^{9}$.) Now the concentration of H_2O_4 reaches the value 10^{-7} M which is still a real one, from the point of view of potential controll.

Identity of the oxidation potentials of the substances formed in the peroxydisulphate solution as well as in the hydrogen peroxide-sulphuric acid system with the potential of Caro's acid

It was mentioned in the introduction that in solutions of Caro's acid obtained by different methods, independent of the preparation, the same potential may be observed. After determining the potential of Caro's acid, it seemed necessary to examine whether in addition to qualitative agreement, there exists a quantitative accordance of potentials. Therefore, in a peroxydisulphate solution, at different concentrations, but at constant hydrogen ion concentration the equilibrium potentials were measured. Hereafter, the solution was titrated by potentiometry with diluted potassium iodide, in order to determine the concentration of Caro's acid formed. The results are presented in Table XI.

Table XI

H_2SO_4 ml	$K_2S_2O_8$ g	Equilibrium potential vs. normal calomel electrode	Measured $P_{H_2SO_5}$	pH	Normal potential V
40, 0,1 *N*	2,700	930	3,6	2,3	1,579
40, 0,1 *N*	0,27	888	4,61	2,3	1,58
40, 0,1 *N*	0,027	850	5,60	2,3	1,60
	0,1 *N* H_2O_2 ml				
40, concd.	0,1	1025			1,60
	0,01	952			1,59

From the data it may obviously be concluded, that the amount of Caro's acid formed is proportional to the peroxydisulphate concentration. Thus, the hydrolytic decomposition of the peroxydisulphate ions can be followed by potential measurements. The E_0 values found, however, call attention to the fact that the potential measurements only furnish data of informative nature. Since hydrogen peroxide reduces potentials considerably, from the value of the potential measured we can draw conclusions as to the quantity of Caro's acid only when the concentration of hydrogen peroxide is exactly known. Independently of this, however, with the aid of potential measurements qualitative information may be obtained on the variation taking place in the peroxydisulphate solution. The measurement is simple and rapid, therefore, the catalytic character of some of the metal ions by this method [12] can be well established.

The formation of Caro's acid taking place in the system hydrogen peroxide-sulphuric acid may be controlled by potential measuring, too. That is, however, here more difficult than with peroxydisulphate. Namely, much hydrogen peroxide being present, the oxidation potential of the solution exhibits a low value. The identity of the potential can be, however, presented on giving a small quantity of dilute peroxide solution to concentrated sulphuric acid.

1. The equilibrium potential is, in a solution of 40 ml concd. H_2SO_4 and 0,10 ml 0,1 *N* H_2O_2 $E = 1025$ mV

$E_0 = 1060$ mV

(It is noteworthy that prior to the addition of H_2O_2 a potential of 560 mV can be measured.)

2. In a solution of 40 ml concd. H_2SO_4 and 0,10 ml 0,01 *N* H_2O_2 the equilibrium potential is $E = 952$ mV

The value of the normal potential is $E_0 = 1{,}59$ V

These measurements have shown that hydrogen peroxide has turned into Caro's acid quantitatively. It should be mentioned that the potentiometric titration with potassium iodide can be carried out, either in concentrated sulphuric acid, and the end point can exactly be observed. This is presumably possible because the reaction between Caro's acid and iodide ions proceeds much faster than the sulphuric acid oxidation of iodide ions.

From the above data the conclusion can be drawn that in a peroxydisulphate solution, as well as in a solution of hydrogen peroxide in concentrated sulphuric acid the oxidation potential is caused by Caro's acid. It has been shown that instead of peroxysulphuric acid itself, an active substance formed on the electrode surface controls the potential. It is here mentioned that in the solution of other acid hydroperoxides, as *e. g.* peroxyacetic acid, peroxyphosphoric acid, about the same oxidation potentials can be measured. The preliminary experiments so far carried out also show that the dependence of the potential controlling process on the single factors are the same as in the case of peroxysulphuric acid.

Sincere thanks are expressed to Prof. Z. G. **Szabó** for the valuable discussions and to Miss I. **Galiba** for carrying out some of the measurements.

SUMMARY

It has been established that peroxydisulphuric acid itself is not capable of determining the oxidation potential which appears only if peroxysulphuric acid (Caro's acid) is formed, due to hydrolysis.

It has been found that if $[H_2O_2] < 10^{-6} M$, the potential of peroxysulphuric acid can be described by the equation :

$$E = 1,603 - 0,059\, pH - 0,054\, p_{H_2SO_5}$$

while, if $[H_2O_2] > 10^{-6}\ M$,

$$E = E_0 + 0,059 \log \frac{[H_2SO_5]^{5/2}[H^+]}{[H_2O_2]^{5/2}}$$

The potential depends in the presence of hydrogen peroxyde to a great extent on the fact whether the solution is stirred or not. The static potential is always more positive than the dynamic one.

In order to interpret the behaviour observed, it has been assumed that the potential controlling process is the same both in the absence and in the presence of hydrogen peroxide. Potential is caused by the HO_2 radical forming from peroxysulphuric acid on the electrode surface :

$$H_2O_4 + 2\,e + 2\,H^+ \rightleftharpoons 2\,H_2O_2\,.$$

The value of the apparent normal potential is 1,61 V.

LITERATURE

1. The data from: W. M. LATIMER: The Oxidation States of the Elements and its Potentials in Aqueous Solutions. (Prentice-Hall, New York) (1952).
2. A. A. NOYES and A. KOSSIAKOFF: J. Am. Chem. Soc. **57**, 1238 (1935).
3. T. S. PRICE: Z. phys. Chem. **27**, 474 (1898).
4. X. THIESE: Bull. Soc. Chim. **7**, 495 (1940).
5. G. CHARLOT: Bull. Soc. Chim. France **1943**, 343.
6. M. G. LEVI and E. MIGLIORINI: Gazz. chim. ital. **36**, II. 599 (1906).
   M. MUDGAN: Z. für Elektrochemie **9**, 719 (1903).
   H. PALME: Z. anorg. Chem. **112**, 97 (1920).
   A. KAILAN and L. OLBRICH: Wien. Akad. Ber. **135**, IIb, 423 (1926).
   I. M. KOLTHOFF and I. K. MILLER: J. Am. Chem. Soc. **73**, 3055 (1951).
   E. SCHULEK, E. PUNGOR and J. TROMPLER: Acta Chim. Hung. **4**, 429 (1954).
7. J. O'M. BOCKRIS and L. F. OLDFIELD: Trans. Faraday Soc. **51**, 249 (1955).
8. J. D'ANS and L. FRIEDRICH: Ber. **43**, 1880 (1910).
9. R. H. VALLANCE: J. Soc. Chem. Ind. **45**, 66 (1926).
10. L. J. CSÁNYI: Dissertation for M. Sc. degree. Szeged, 1955.
11. M. G. EVANS, N. S. HUSH, N. URI: Quart. Reviews **6**, 186 (1952).
12. H. GALIBA, L. J. CSÁNYI and Z. G. SZABÓ: Z. anorg. allg. Chem. **287**, 152 (1956).

DAS OXYDATIONSPOTENTIAL DER PEROXYSÄUREN VON SCHWEFEL

L. J. CSÁNYI

(Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 26. November 1955

Zusammenfassung

Es wurde gefunden, daß Peroxydischwefelsäure allein das Oxydationspotential nicht bestimmen kann. Dies mag nur dann der Fall sein, wenn durch Hydrolyse auch Peroxyschwefelsäure (Carosche Säure) gebildet wird.

Auf Grund der Versuchsergebnisse kann man das Potential der Peroxyschwefelsäure für den Fall von $[H_2O_2] < 10^{-6}$ M/l durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$E = 1{,}603 - 0{,}059\ \mathrm{pH} - 0{,}054\ p_{H_2SO_5}$$

bzw. für den Fall $[H_2O_2] > 10^{-6}$ M/l durch die Gleichung

$$E = E_0 + 0{,}059 \log \frac{[H_2SO_5]^{5/2}[H\ ]}{[H_2O_2]^{5/2}}$$

In Gegenwart von Wasserstoffperoxyd hängt das Potential in einem großen Maße davon ab, ob man die Lösung in Ruhe hält oder aber rührt. Das statische Potential ist immer positiver als das dynamische.

Dieses Verhalten des Potentials wird durch die Annahme erklärt, daß sowohl in Gegenwart wie auch in Abwesenheit von Wasserstoffperoxyd derselbe Prozeß das Potential bestimmt: aus Peroxyschwefelsäure wird nämlich auf der Elektrodenoberfläche das Radikal HO_2 gebildet

$$H_2O_4 + 2\,e + 2\,H^+ \rightleftharpoons 2\,H_2O_2$$

Das scheinbare Normalpotential beträgt 1,61 V.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПЕРОКСИКИСЛОТ СЕРЫ

Л. И. ЧАНЬИ
(Институт неорганической и аналитической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 26 ноября 1955 г.

Резюме

Автор установил, что окислительный потенциал определяется не самой пероксидисерной кислотой, а образованием пероксимоносерной кислотой (кислотой Каро) в результате гидролиза.

Согласно испытаниям автора, потенциал пероксимоносерной кислоты в случае $[H_2O_2] < 10^{-6}$ *M* можно выразить следующим уравнением:

$$E = 1{,}603 - 0{,}059\,pH - 0{,}054\,p_{H_2SO_5}$$

Если-же $[H_2O_2] > 10^{-6}$ *M*, то действительно следующее уравнение:

$$E = E_0 + 0{,}059 \log \frac{[H_2SO_5]^{5/2}[H^+]}{[H_2O_2]^{5/2}}$$

В присутствии перекиси водорода потенциал в значительной степени зависит от того, перемешивают-ли раствор, или нет. Статический потенциал является всегда более положительным, чем динамический.

Для объяснения наблюдаемого поведения пероксикислот серы автор предполагает, что процесс, определяющий потенциал, является тождественным как в отсутствии, так и в присутствии перекиси водорода.

Создание потенциала обуславливается радикалом HO_2, образующимся из пероксимоносерной кислоты на поверхности электрода:

$$H_2O_4 + 2e + 2\,H^+ \rightleftharpoons 2\,H_2O_2$$

Величина кажущегося нормального потенциала равна 1,61 в.

László J. Csányi Szeged, Beloiannisz tér 7.

DETECTION OF CERTAIN STEROIDS BY PAPER CHROMATOGRAPHY ON LIPOPHILIC PAPER

P. KISS and T. SZÉLL

(Chemical and Biochemical Institute of the Medical University, Szeged, and Institute of Applied Chemistry of the University, Szeged)

Received December 27, 1955*

Conventional methods are often unsuitable for the separation of steroids by paper chromatography, since these compounds of a lipoid nature are poorly adsorbed by the surface of hydrophyl cellulose, due to their hydrophobic property. In addition, the distribution ratio of these substances in water and organic solvents is unfavourable from analytical points of view, and thus cannot be applied as a basis for the usual partition paper chromatography [1]. Consequently, steroids transferred onto paper migrate with the solvent front or, depending on the nature of the solvent applied, remain at the point where they have been dropped, without, however, affording the expected separation.

In order to overcome this difficulty, it has been recently suggested by several authors [2, 3, 4, 5] to use papers turned lipophilic by impregnation. KRITCHEVSKY and co-workers [6, 7], further DAVIS and associates [8] applied with success for the impregnation of papers quilon, a product of DuPont,** consisting of a solution of a chrome complex of the "ol" type with an acyclic acyl radical. As this complex is a cation-active "soap", it is capable of moistening readily the paper to be impregnated [9]. When the paper saturated by this complex is dried at about 110° C in the presence of an aqueous solution of sodium formate as neutralizer, a high molecular compound of hydrophobic nature forms, due to hydrolysis, disproportionation, olation and polymerisation [9, 10, 11]. Since the product is strongly adsorbed by cellulose, partly also by chemical bonds [6], the surface of paper turns by this treatment uniformly lipophilic. Papers lipophilized in this manner are suitable for the chromatographic separation of steroids, although very few separations based on this principle had so far been published.

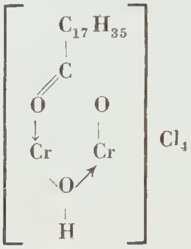
In the present experiments, a paper prepared by impregnation with an agent similar to "quilon", namely, 50% ethanol containing 1,25% of stearato-

---

* Presented April 27, 1956 by Z. G. SZABÓ.

** E. I. DuPont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Delaware, U. S. A., Grasseli Chemical Department

-ol-dichromium chloride (I) [12] and 1,25% of sodium formate was used. This impregnating agent can conveniently be prepared in the laboratory. By this way, the method can be applied when quilon is temporarily not available.



I

By using adequate solvents, we succeeded in separating and detecting certain steroids with use of this paper. The results obtained are summarized in Tables I and II.

Table I

Solvent system

	MeOH : H_2O 9 : 1 R_f values :	MeOH : H_2O 8 : 2 R_f values :
Cholesterol	0,02—0,03	0,02—0,03
Dehydroandrosterone	0,80—0,82	0,76—0,78

Table II

Solvent system

	MeOH : CCl_4 : H_2O 18 : 5 : 2 R_f values :
Cholesteryl acetate	0,13
Cholesterol	0,24
Ergosterol	0,52
Dehydroandrosterone	0,82—0,84
Testosterone propionate	0,86

Experimental

Preparation of impregnating agent

Prepared similarly to Iler's method [13] by dissolving exactly 2,67 g of sodium hydroxide in 200 ml of waterfree ethanol or methanol in a round-bottomed flask equipped with a reflux condenser, adding 17,77 g of $CrCl_3 \cdot$ 6 H_2O, boiling the mixture for 10 minutes, adding 9,94 g of stearic acid, boiling for further 6—7 minutes, filtering the solution which became turbid, due to precipitation of sodium chloride, and diluting the filtrate to the fivefold volume by ethanol or methanol. The approximately 2,5% solution prepared in this way can be stored in an ice box for 3—4 months, without decomposition.

Prior to impregnation, this solution must be mixed with an equal volume of 2,5% aqueous sodium formate solution, which latter probably promotes olation. Namely, in the absence of sodium formate, the impregnating agent is eluted from the paper by the solvent [7].

Impregnation of paper

Throughout the present experiments, Schleicher—Schüll No. 2043/a paper was used. Freshly prepared colloidal impregnating solution of a light green colour was transferred by an airgun onto sheets of filter paper of 25 × 50 cm dimension, fixed in glass frames, then the sheets were dried for 10—15 minutes at 100—110° C. Filter paper prepared in this way is storable for any period, and is always ready for use. In the present experiments, about 60 ml of impregnating solution was used for a sheet of the given dimensions.

Chromatography

Although the descending and the ascending techniques are equally suitable, the descending one was preferred, due to its easier operation. The published data refer to descending technique.

The period of migration of the solvent at room temperature ranged from 14 to 16 hours. By means of a micropipet, 0,05 ml portions of a stock solution of steroids in carbon tetrachloride containing 0,5 mg steroid in 1 ml were transferred onto the paper in a current of hot air. The drops of liquid contained approximately 25 micrograms of steroid, their diameter ranging from 1,0 to 1,2 cm.

Solvent

It is advisable to use solvents of analytical grade. On refining the solvents, the Pestemer methods were applied [14]. In general, the solvents methanol, carbon tetrachloride and water were used.

Solvent mixtures methanol : water 9 : 1, methanol : water 8 : 2, and methanol : carbon tetrachloride : water 18 : 5 : 2 lent themselves readily to our purposes, whereas the solvent mixtures methanol : isopropyl alcohol : water and methanol : cyclohexanone proved unsuitable, partly due to their incapability of securing an adequate extent of separation, partly to the diffuse nature of the spots developed.

Developing

The formed chromatograms were dried at room temperature and sprayed by one of the following developing solutions (or strips of paper immersed into the solution)

a) a mixture of 30 ml saturated $SbCl_3$ solution in chloroform, 3 ml of acetic anhydride, analytical grade, and 0,3 ml of concentrated sulphuric acid, analytical grade, or

b) a 1 : 1 mixture of 2% solution of *m*-dinitrobenzene in ethanol and of a 30% solution of potassium hydroxide in ethanol [15].

On drying the developed strips at 60—70° C, steroids show pink spots with solution *a)*, and violet spots, respectively, with solution *b)*. The light green colour of the impregnating agent does not affect the developing process.

Dehydroandrosterone and testosterone propionate may readily be detected in the presence of one another, since the former shows a positive reaction solely with antimon trichloride, whereas the latter only with *m*-dinitrobenzene. In this way, these steroids may be distinguished as well in parallel chromatograms.

SUMMARY

The authors succeeded in separating and detecting cholesterol, cholesteryl acetate, ergosterol, dehydroandrosterone, and testosterone propionate by paper chromatography, with the use of filter paper lipophilized by stearato-ol-dichromium III chloride, an agent which can be easily prepared.

LITERATURE

1. R. Consden : Nature (London) **162**, 359 (1948).
2. I. E. Bush : Biochem. J. **50**, 372 (1952).
3. A. Zaffaroni, R. B. Burton, E. H. Keutmann : Science **111**, 6 (1950).
4. R. B. Burton, A. Zaffaroni, E. H. Keutmann : J. Biol. Chem. **188**, 763 (1950).
5. F. Cramer : Papierchromatographie (Monographien zu Angew. Chemie und Chemie-Ingenieur-Technik) 102 (1952).
6. D. Kritchevsky, M. Calvin : J. Am. Chem. Soc. **72**, 4430 (1950).
7. D. Kritchevsky, M. R. Kirk : J. Am. Chem. Soc. **74**, 4485 (1952).
8. R. B. Davis, J. M. McMahon, G. Kalnitsky : J. Am. Chem. Soc. **74**, 4483 (1952).
9. R. K. Iler : Ind. Eng. Chem. **46**, 766 (1954);
   L. Dieserens : Neue Verfahren in der Technik der chemischen Veredlung der Textilfasern Bd. III., (Birkhäuser Verlag, Basel) 1957. S. 643.
10. K. H. Gustavsen : J. Colloid Sci. **1**, 397 (1946).
11. E. Mangold, R. Hoffmann : Kolloid Z. **51**, 308 (1930).
12. T. Széll : Magyar Textiltechnika **2**, 77 (1956).
13. R. K. Iler : U. S. Pat. 2 273 040, 1942. (DuPont).
14. M. Pestemer : Angew. Chem. **63**, 118 (1951).
15. C. D. Kochakian, G. Stidworthy : J. Biol. Chem. **199**, 607 (1952).

NACHWEIS EINIGER STERINE AUF LIPOPHILISIERTEM PAPIER DURCH PAPIERCHROMATOGRAPHIE

P. KISS und T. SZÉLL

Institut für Chemie und Biochemie der Medizinischen Universität Szeged und Institut für Angewandte Chemie der Universität Szeged)

Eingegangen am 27. Dezember 1955

Zusammenfassung

Verfasser entwickelten ein Verfahren für die Trennung bzw. den Nachweis von Cholesterin, Cholesterylacetat, Ergosterin, Dehydroandrosteron und Testosteron-propionat durch Papierchromatographie auf Papier, welches vorangehend mit der im Laboratorium leicht herstellbaren Verbindung Stearato-ol-dichrom III chlorid lipophilisiert wurde.

ОТКРЫТИЕ НЕСКОЛЬКИХ СТЕРОИДОВ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ НА ЛИПОФИЛЬНОЙ БУМАГЕ

П. КИШШ и Т. СЕЛЛЬ

(Институт химии и биохимии Медицинского университета, г. Сегед и Институт прикладной химии Университета, г. Сегед)

Поступило 27 декабря 1955 г.

Резюме

Авторам удалось осуществить разделение и открытие холестерина, холестерилацетата, эргостерина, дегидроандростерона и тестостеронпропионата хроматографией на бумаге, превращенной легко изготовляемым стеарато-ол-дихром(III)-хлоридом в липофильную бумагу.

Dr. Péter Kiss Budapest, XII. Csaba u. 9.
Tamás Széll Szeged, Rerrich Béla tér

DIE DEUTUNG DER LICHTABSORPTION ORGANISCHER VERBINDUNGEN AUF GRUND DES ELEKTRONENGASMODELLS

DIE BERECHNUNG DER ABSORPTIONSBANDEN DES STILBENS

M. Bán

(Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität, Szeged)

Eingegangen am 7. Mai 1956*

Einleitung

Im Laufe der letzten Jahre wurde die Lichtabsorption vieler organischen Verbindungen auf Grund der Elektronengasmethode interpretiert. Mit Hilfe dieser Methode wurden von Kuhn [1] und Nikitine [2] die Absorptionsmaxima von organischen Farbstoffionen, von Perkampus [3] und Gilde [4] die von kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen berechnet.

Genannte Autoren gingen bei ihren Berechnungen im allgemeinen von der Voraussetzung aus, der Wert des Potentials innerhalb des Moleküls betrage überall Null. Nikitine [5] und Kuhn [6] nahmen mit Berücksichtigung der Farbstoffionen der Cyanine bzw. der Störwirkung des Heteroatoms auch Berechnungen vor, bei denen an gewissen Stellen des Moleküls ein von Null abweichendes konstantes Potential angenommen wurde.

Im Vergleich mit dem Bandensystem des störungsfreien Problems (Stilbenanion [7], bei dem die Ausbildung eines einheitlichen π-Elektronensystems infolge der Anwesenheit einsamer Elektronenpaare wahrscheinlich ist), verschieben sich die Absorptionsspektren des Stilbens nach den kürzeren Wellenlängen, welcher Effekt vermutlicherweise auf die innerhalb des Moleküls auftretende Potentialausbildung zurückgeführt werden kann. Nach unserer Annahme wird somit die Ausbildung eines einheitlichen Elektronengases im Falle des Stilbens behindert. Diese hemmende Wirkung wurde bei unseren Berechnungen durch die Annahme einer »einstufigen« bzw. »zweistufigen« Potentialausbildung in Betracht gezogen.

1. Unverzweigtes Modell

Im Falle des Stilbenmoleküls wird die Annahme der genannten Störwirkung durch die relative Isoliertheit der Äthylengruppe bekräftigt [8]. (Siehe Abb. 1.)

---

* Vorgelegt von Á. Kiss am 8. November 1957

Es kann angenommen werden, daß diese Isoliertheit durch die innerhalb des Moleküls auftretende Potentialausbildung bedingt sei. Auf die Schätzung eines plausiblen Wertes dieses störenden Potentials wollen wir in der Folge noch zurückkommen.

Im ersten Teil unserer Berechnungen — wobei ein unabgezweigtes Elektronengas in Betracht gezogen wird, das sich entlang der breit ausgezogenen Linie der Abb. 1 fortpflanzt, — wird die Anzahl der Elektronen auf Grund folgender Überlegung gewonnen: durch jedes Kohlenstoffatom des Moleküls werden zur Ausbildung der drei σ-Bindungen drei Valenzelektronen und drei hybridisierte Bahnen $sp_x p_y$ in Anspruch genommen, wobei dem Elektronengas die p_z-Bahn und sein viertes Valenzelektron zur Verfügung gestellt wird. Von den bei der Berechnung berücksichtigten Kohlenstoffatomen werden somit zur Ausbildung des Elektrongases zehn π-Elektronen abgegeben.

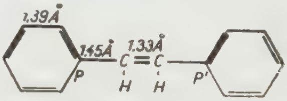


Abb. 1

Die durch die Elektronen zurückgelegte lineare Weglänge beträgt:

$$L = \sum_i l_i = 12{,}57 \cdot 10^{-8} \text{ cm}, \qquad (1.1)$$

wobei die Symbole l_i die jeweiligen Bindungsabstände bezeichnen.

II. *Behandlung der Annahme einer »einstufigen« Potentialausbildung*

Die im Falle des Stilbenmoleküls angenommene »einstufige« Potentialausbildung ist aus Abb. 2 ersichtlich. Die Anfangspunkte der Stufe wurden auf halbem Bindungsabstand zwischen den Kohlenstoffatomen des Benzolringes und der Äthylengruppe lokalisiert.

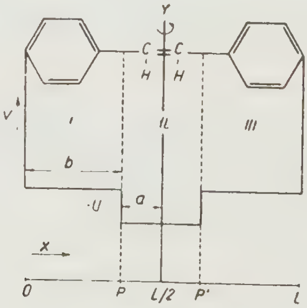


Abb. 2

Hier bedeutet $2a$ den Abstand, über welchen das Potential $-U$ wirksam ist.

Wir wollen nun zur Schätzung dieses Potentials die Bewegung eines Elektrons im Molekül in Gedanken verfolgen. Zum Austritt des Elektrons aus dem π-Elektronensystem des Benzols, das heißt zum Ablauf des Vorganges $C_6H_6 \rightarrow (C_6H_6)^- + e^-$ wird die Zuführung einer Energiemenge I_B, das Ionisationspotential des Benzols [9] benötigt. Beim Eintritt des Elektrons in das Elektronensystem der Äthylengruppe, d. h. beim Ablauf des Vorganges $(C_2H_4)^- + e^- \rightarrow C_2H_4$, wird eine Energiemenge, das Ionisationspotential des Äthylens, I_E, gewonnen [10]. Als Wert des Potentials U wurde bei unseren Berechnungen die Differenz der beiden Ionisationspotentiale betrachtet:

$$U = I_E - I_B = 3{,}01\ \text{eV} = 4{,}82 \cdot 10^{-12}\ \text{erg} \tag{1.2}$$

Im Sinne der Annahme einer »einstufigen« Potentialausbildung können wir im Molekül drei Potentialbereiche annehmen. Im ersten und dritten Potentialbereich, wo

$$\begin{aligned} &0 \leqq x \leqq L/2 - a \\ &L/2 + a \leqq x \leqq L \qquad V = 0 \end{aligned} \tag{1.3}$$

ist, gilt die SCHRÖDINGERsche Gleichung;

$$\psi''_{\mathrm{I,III}} + \alpha^2 \psi_{\mathrm{I,III}} = 0 \tag{1.4}$$

wobei

$$\alpha^2 = K \cdot E = \frac{2\,mE}{\hbar^2} \tag{1.5}$$

und

$$K = \frac{8\,\pi^2\,m}{h^2} = 16{,}3870 \cdot 10^{26}\ \text{erg}^{-1}\ \text{cm}^{-2}\ \text{ist}, \tag{1.6}$$

mit der Lösung:

$$\psi_{\mathrm{I,III}} = A_1 \sin \alpha x + B_1 \cos \alpha x \tag{1.7}$$

Im zweiten Bereich, wo

$$L/2 - a \leqq x \leqq L/2 + a \qquad V = -U \tag{1.8}$$

ist, gestaltet sich die SCHRÖDINGERsche Gleichung folgendermaßen:

$$\psi''_{\mathrm{II}} + \beta^2 \psi_{\mathrm{II}} = 0\,, \tag{1.9}$$

wo

$$\beta^2 = K(E - V) = \frac{2\,m}{\hbar^2}(E + U)\,. \tag{1.10}$$

Als Lösung erhält man:

$$\psi_{II} = A_2 \sin \beta x + B_2 \cos \beta x \tag{1.11}$$

Außerhalb des Moleküls ist das Potential unendlich:

$$x > L \text{ und } x < 0 \qquad V = \infty \tag{1.12}$$

Die Eigenfunktionen vereinfachen sich infolge der Symmetrie des Moleküls. Bei der Drehung des Moleküls um die Y-Achse besitzt es ein Digyr und so kommt ihm die Symmetrie C_2 zu. Die Charaktertafel der Symmetriegruppe C_2 enthält Tabelle I [11].

Tabelle I

C_2		E	C_2
z	A	1	1
x, y	B	1	−1

Wie aus Tabelle I ersichtlich, können zwei voneinander unabhängige Eigenfunktionsysteme mit folgenden Symmetrieeigenschaften angeschrieben werden

$$\psi(-x) = \psi(x) \qquad \text{bzw.} \qquad \psi(-x) = -\psi(x) \,. \tag{1.13}$$

Im symmetrischen Falle:

$$\psi_I^A = A_1 \sin (\alpha x) \tag{1.14a}$$

$$\psi_{II}^A = A_2 \cos [\beta (x - L/2)] \tag{1.14b}$$

$$\psi_{III}^A = A_1 \sin [\alpha (L - x)] \tag{1.14c}$$

Wogegen im antisymmetrischen Falle:

$$\psi_I^B = A_1 \sin (\alpha x) \tag{1.15a}$$

$$\psi_{II}^B = A_2 \sin [\beta (x - L/2)] \tag{1.15b}$$

$$\psi_{III}^B = -A_1 \sin [\alpha (L - x)] \tag{1.15c}$$

Unsere Aufgabe besteht darin, die Eigenwerte zu bestimmen. Die Koeffizienten und die Eigenwerte können auf Grund folgender Bedingungen erhalten werden:

$$\psi_I = \psi_{II} \quad \text{und} \quad \psi_I' = \psi_{II}' \quad \text{bei} \quad x = L/2 - a \tag{1.16}$$

$$\psi_{II} = \psi_{III} \quad \text{und} \quad \psi_{II}' = \psi_{III}' \quad \text{bei} \quad x = L/2 + a \,. \tag{1.17}$$

Bei Berücksichtigung dieser Bedingungen und durch die Substitution von $L/2 - a = b$ erhalten wir im symmetrischen Falle die Beziehung

$$A: \qquad \frac{\alpha}{\operatorname{tg}(\alpha b)} = \beta \operatorname{tg}(\beta a) \qquad (1.18)$$

und im antisymmetrischen Falle die Beziehung

$$B: \qquad \frac{\alpha}{\operatorname{tg}(\alpha b)} = -\frac{\beta}{\operatorname{tg}(\beta a)} \qquad (1.19)$$

Mit Hilfe der Relationen (1.18) und (1.19) können die Eigenwerte durch Substitution der Größen L, $-U$ und a auf numerischem Wege mit beliebiger Genauigkeit berechnet werden.

12. Behandlung der Annahme einer »zweistufigen« Ausbildung des Potentials

Die im Falle des Stilbens angenommene »zweistufige« Ausbildung des Potentials ist aus Abb. 3 ersichtlich.

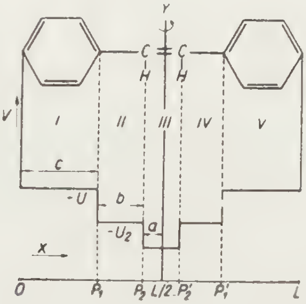


Abb. 3

Es wird angenommen, daß das aus dem π-Elektronensystem des Benzolmoleküls austretende Elektronensystem des Äthylens nicht unmittelbar anteilig wird, vielmehr nimmt es vorerst einen intermediären Übergangszustand an.

Die Werte von U_1 und U_2 werden in ähnlicher Weise wie bei der Behandlung der einstufigen Potentialausbildung erhalten, wobei die Ionisationspotentialwerte des Benzols, des tetragonal hybridisierten Kohlenstoffatoms [12] und des Äthylens in Betracht gezogen werden müssen:

$$U_1 = 1{,}98 \text{ eV} = 3{,}172 \cdot 10^{-12} \text{ erg},$$
$$U_2 = 1{,}03 \text{ eV} = 1{,}650 \cdot 10^{-12} \text{ erg} \qquad (1.20)$$

$$a = 0{,}665 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$
$$b = 1{,}450 \cdot 10^{-8} \text{ cm},$$
$$c = 4{,}170 \cdot 10^{-8} \text{ cm}. \tag{1.21}$$

Entsprechend der »zweistufigen« Ausbildung des Potentials können wir in dem Molekül fünf Potentialbereiche annehmen.

In den jeweiligen Potentialbereichen gelten die folgenden SCHRÖDINGERschen Gleichungen:

In den Bereichen I. und V., wo $V = 0$, gilt

$$\psi''_{\mathrm{I,V}} + \alpha^2 \psi_{\mathrm{I,V}} = 0\,, \tag{1.22}$$

in den Bereichen II. und IV., wo $V = -U_1$, gilt

$$\psi''_{\mathrm{II,IV}} + \beta^2 \psi_{\mathrm{II,IV}} = 0 \tag{1.23}$$

und im Bereich III., wo $V = -U_2$, gilt

$$\psi''_{\mathrm{III}} + \gamma^2 \psi_{\mathrm{III}} = 0\,. \qquad (1.24$$

Die Eigenwerte vereinfachen sich infolge der Symmetrie des Moleküls (C_2), und so erhalten wir in symmetrischem Falle:

$$\psi^A_{\mathrm{I}} = A_1 \sin\left[\alpha\, x\right] \tag{1.25a}$$
$$\psi^A_{\mathrm{II}} = A_2 \sin\left[\beta\,(x - L/2 + a + b)\right] + B_2 \cos\left[\beta\,(x - L/2 + a + b)\right] \tag{1.25b}$$
$$\psi^A_{\mathrm{III}} = A_3 \cos\left[\gamma\,(x - L/2)\right] \tag{1.25c}$$
$$\psi^A_{\mathrm{IV}} = A_2 \sin\left[\beta\,(L/2 + a + b - x)\right] + B_2 \cos\left[\beta\,(L/2 + a + b - x)\right] \tag{1.25d}$$
$$\psi^A_{\mathrm{V}} = A_1 \sin\left[\alpha\,(L - x)\right] \tag{1.25e}$$

In antisymmetrischem Falle erhalten wir:

$$\psi^B_{\mathrm{I}} = A_1 \sin\left[\alpha\, x\right] \tag{1.26a}$$
$$\psi^B_{\mathrm{II}} = A_2 \sin\left[\beta\,(x - L/\,2 + a + b)\right] + B_2 \cos\left[\beta\,(x - L/2 + a + b)\right] \tag{1.26b}$$
$$\psi^B_{\mathrm{III}} = A_3 \sin\left[\gamma\,(x - L/2)\right] \tag{1.26c}$$
$$\psi^B_{\mathrm{IV}} = -A_2 \sin\left[\beta\,(L/2 + a + b - x)\right] - B_2 \cos\left[\beta\,(L/2 + a + b - x)\right] \tag{1.26d}$$
$$\psi^B_{\mathrm{V}} = -A_1 \sin\left[\alpha\,(L - x)\right]. \tag{1.26e}$$

Die Eigenwerte erhalten wir auf Grund folgender Bedingungen:

$$\psi_{\mathrm{I}} = \psi_{\mathrm{II}}\,; \quad \psi'_{\mathrm{I}} = \psi''_{\mathrm{II}} \quad \text{bei } x = L/2 - a - b \tag{1.27}$$

$$\psi_{\mathrm{II}} = \psi_{\mathrm{III}}\,; \quad \psi'_{\mathrm{II}} = \psi'_{\mathrm{III}} \quad \text{bei } x = L/2 - a \tag{1.28}$$

$$\psi_{\mathrm{III}} = \psi_{\mathrm{IV}}\,; \quad \psi'_{\mathrm{III}} = \psi'_{\mathrm{IV}} \quad \text{bei } x = L/2 + a \tag{1.29}$$

$$\psi_{\mathrm{IV}} = \psi_{\mathrm{V}}\,; \quad \psi'_{\mathrm{IV}} = \psi'_{\mathrm{V}} \quad \text{bei } x = L/2 + a + b \tag{1.30}$$

Bei Berücksichtigung dieser Bedingungen werden folgenden Relationen erhalten:

In symmetrischem Falle

$$A: \qquad \frac{\alpha}{\operatorname{tg}(\alpha c)} = \frac{\beta\left[\frac{\gamma}{\beta}\operatorname{tg}(\gamma a) + \operatorname{tg}(\beta b)\right]}{1 - \frac{\gamma}{\beta}\operatorname{tg}(\beta b)\cdot\operatorname{tg}(\gamma a)} \tag{1.31}$$

und in antisymmetrischem Fall

$$B: \qquad \frac{\alpha}{\operatorname{tg}(\alpha c)} = -\frac{\gamma - \beta\operatorname{tg}(\beta b)\cdot\operatorname{tg}(\gamma a)}{\frac{\gamma}{\beta}\operatorname{tg}(\beta b)\cdot\operatorname{tg}(\gamma a)}\,. \tag{1.32}$$

Nach Substitution der Größen L, $-U_1$, $-U_2$, a und b in die obigen Relationen können die Werte von E auf numerisch-graphischem Wege berechnet werden.

13. *Näherungsrechnung*

Um den verhältnismäßig mühsamen Weg der Berechnung der Relationen (1.18) und (1.19) bzw. (1.31) und (1.32) zu vermeiden, können wir zu unseren Berechnungen die aus diesen auf Grund der in [6] enthaltenen Überlegungen abgeleiteten, in Bezug auf die Energie expliziten Beziehungen verwenden. Diese Beziehungen sind folgende:

Für den Fall der »einstufigen« Ausbildung des Potentials:

$$E_n^A = \frac{h^2}{8\,mL^2}(2n-1)^2 - \frac{4\,U\cdot a}{L} \tag{1.33}$$

$$E_n^B = \frac{h^2}{8\,mL^2}(2\,n)^2. \tag{1.34}$$

Für den Fall der »zweistufigen« Ausbildung des Potentials:

$$E_n^A = \frac{h^2}{8\,mL^2}(2\,n-1)^2 - \frac{5{,}4105}{L}\,(U_2\cdot a + U_1\cdot b) \tag{1.35}$$

$$E_n^B = \frac{h^2}{8\,mL^2}(2\,n)^2\,, \tag{1.36}$$

wobei $n = 1, 2, 3.\,\ldots$

2. Verzweigtes Modell

Angenommen, daß sich das Elektronengas in den Punkten P bzw. P' verzweigt, müssen alle vierzehn π-Elektronen des Moleküls in unseren Berechnungen berücksichtigt werden. Im Falle der Verzweigung ist die Symmetrie des Moleküls C_{2v}. Seine Charaktertafel wird in Tab. II mitgeteilt.

Tabelle II

C_{2v}		E	C_2	σ_v	σ_v'
z	A_1	1	1	1	1
	A_2	1	1	−1	−1
x	B_1	1	−1	1	−1
y	B_2	1	−1	−1	1

Auf dieser Grundlage können vier voneinander unabhängige Eigenfunktionsysteme angeschrieben werden. Durch Berücksichtigung der in den Verzweigungspunkten geltenden Grenzbedingungen* werden folgende Beziehungen

---

* Neuerdings rechnet KUHN [13] an Stelle der in den Verzweigungspunkten geltenden Kontinuitätsbedingung:

$$\frac{d\,\psi_{x_1}}{dx_1} + \frac{d\psi_{x_2}}{dx_2} + \frac{d\psi_{x_3}}{dx_3} = 0$$

mit der Relation:

$$\frac{d\,\psi_{x_1}}{d\,x_1} + \frac{d\,\psi_{x_2}}{d\,x_2} + \frac{d\,\psi_{x_3}}{d\,x_3} = K\psi_{x_1} = K\psi_{x_2} = K\psi_{x_3},$$

wobei sich die Konstante K durch Vergleich der Ergebnisse der exakten Behandlung des eindimensionalen Elektronengasmodells und der eines Elektrons im Potentialtrog ergibt.

erhalten [7], wobei α durch (1.5) definiert ist:

A_1:
$$\operatorname{tg}(4{,}17\,\alpha) = -\frac{1}{2}\cdot\operatorname{tg}(2{,}085\,\alpha) \tag{2.1}$$

A_2:
$$\operatorname{tg}(4{,}17\,\alpha)\cdot\operatorname{tg}(2{,}085\,\alpha) = \frac{1}{2} \tag{2.2}$$

$\left.\begin{matrix} B_1 \\ B_2 \end{matrix}\right\}$:
$$\sin(4{,}17\,\alpha) = 0\,. \tag{2.3}$$

3. Auswahlregeln

Die Intensitäten der Absorptionsbanden können durch die Relation:

$$f = \frac{8\,m\,\pi^2}{3\,h}\cdot\frac{c}{\lambda_{A\to B}}\,(X^2+Y^2) \tag{3.1}$$

erhalten werden, wobei

$$X = \int \psi_A\, x\, \psi_B\, d\tau \qquad \text{bzw.} \qquad Y = \int \psi_A\, y\, \psi_B\, d\tau\,. \qquad (3.2$$

In diesen Relationen stellen ψ_A und ψ_B die Wellenfunktionen dar, die zu denjenigen Zuständen gehören, zwischen denen der Übergang stattfindet.

In der Folge wollen wir nur ermitteln, ob ein gegebener Übergang zugelassen oder verboten ist. Wir wollen uns daher auf die Feststellung der Auswahlregeln auf gruppentheoretischer Grundlage beschränken [14,4].

Wir wollen als Beispiel die Gruppe C_2 betrachten, bei welcher der Einheitsvektor z nach der irreduziblen Darstellung A, während die Einheitsvektoren x und y nach der irreduziblen Darstellung B transformiert werden.

C_2:
$$z \longrightarrow A$$
$$x, y \longrightarrow B\,.$$

Bei einer Anregung in der Richtung x transformiert sich zum Beispiel der elektrische Vektor des eingestrahlten Lichtes nach der Darstellung Γ_x, ein Übergang zwischen den Termen, die den Darstellungen Γ_A und Γ_B angehören, ist somit nur möglich, wenn das Direktprodukt

$$\Gamma_A\,\Gamma_x\,\Gamma_B = \sum_i a_i\,\Gamma_i \tag{3.3}$$

die identische Darstellung der Gruppe zum mindesten einmal enthält. Die Koeffizienten der totalsymmetrischen Darstellung werden mit Hilfe der Reduktionsformel erhalten:

$$a_i = \frac{1}{h} \sum_R \chi_i(R) \cdot \chi(R), \tag{3.4}$$

wobei h die Ordnung der Gruppe, $\chi_i(R)$ den zu der Operation R gehörenden i-ten irreduziblen und $\chi(R)$ den reduziblen Charakter darstellen.

$$\begin{aligned} &\text{Wenn} \quad a_{A_1} = 0, \text{ so ist der Übergang verboten,} \\ &\text{wenn} \quad a_{A_1} \neq 0, \text{ so ist der Übergang zulässig.} \end{aligned} \tag{3.5}$$

4. Diskussion der Ergebnisse

Auf den Energieniveaus, die als Ergebnis der in den Kapiteln 1 und 2 mitgeteilten Berechnungen erhalten wurden, werden die in Betracht gezogenen Elektronen mit Hilfe des **Pauli**schen Prinzips untergebracht. Die Wellenlängen der Absorptionsmaxima, die den zwischen den durch die Energiewerte bestimmten Niveaus stattfindenden Übergängen zugeordnet werden können, sind mit Hilfe der Beziehung

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} \tag{4.1}$$

zu berechnen. Die mit Hilfe der einzelnen Methoden erhaltenen Wellenlängenwerte (in Å) der im Sinne der Auswahlregeln zugelassenen Übergänge wurden mit den Versuchswerten [15] in Tab. III verglichen.

Tabelle III

Bande	Versuchsergebnis		Berechnet auf Grund der Relationen				
	cis	trans	1,18 1,19	1,31 1,32	1,33 1,34	1,35 1,36	2,1, 2,2 und 2,3
I.	2800	2950	5336	4953	3139	2988	2866
II.	2220	2260	2576 2190	2576 2243	2604 2170	2604 2170	2380
III.	2000	2000	1521	1582	1901	1961	1910

Wie aus Tabelle III ersichtlich, weisen sowohl die auf Grund des »stufenförmigen« Modells wie auch die auf Grund des verzweigten Modells gewonnenen Ergebnisse eine hinreichende Übereinstimmung mit der Erfahrung auf. Diese

Übereinstimmung läßt aber die Schlußfolgerung zu, daß unsere Voraussetzungen bezüglich der Molekülstruktur mehr oder weniger stichhaltig sind.

Den *cis*- und *trans*-Formen wurde bei unseren Berechnungen keine gesonderte Beachtung geschenkt, da die Differenz zwischen den entsprechenden Absorptionsmaxima der beiden Modifikationen innerhalb der Fehlergrenze der Methode liegt.

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil unserer Arbeit wurde die Methode von **Kuhn**, die bei Verbindungen von Ionencharakter auf der Berücksichtigung der Störwirkung des Heteroatoms beruht, auf die Lichtabsorption des Stilbens, einer nicht-ionischen Verbindung, ausgedehnt und die Lichtabsorption auf diese Weise gedeutet. In der Folge wurden Berechnungen vorgenommen, die auf Grund neuer Vorstellungen über das Molekül auf der Annahme einer »zweistufigen« Ausbildung des Potentials beruhten. Zum Schlusse wurden unsere Ergebnisse mit den auf Grund des verzweigten Modells gewonnenen Wellenlängenwerten verglichen. Im Laufe unserer Berechnungen wurden Ergebnisse erhalten, die mit den Versuchsangaben recht gut übereinstimmen

LITERATUR

1. H. **Kuhn**: Z. Elektrochem. **53**, 165 (1949).
2. S. **Nikitine**: J. Chim. Phys. **51**, 129 (1954).
3. H.—H. **Perkampus**: Z. Naturforsch. **7a**, 594 (1952).
4. F. **Gilde**: Szakdolgozat, Szegedi Tudományegyetem. (Facharbeit, Universität, Szeged) 1953.
5. S. **Nikitine**, S. G. El **Komoss**: J. Chim. Phys. **47**, 798 (1950).
6. H. **Kuhn**: Helv. Chim. Acta **34**, 2371 (1951).
7. H. **Kuhn**: Helv. Chim. Acta **32**, 2247 (1949).
8. W. **Drenth**: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **73**, 258 (1954).
9. W. C. **Price**: Nature **148**, 372 (1941).
10. J. **Savard**: Physica **1**, 321 (1934).
11. H. **Eyring**, J. **Walter**, G. E. **Kimball**: Quantum Chemistry (Wiley, New York) 1944.
12. R. S. **Mulliken**: J. Chem. Phys. **2**, 782 (1934).
13. H. **Kuhn**: Chimia **9**, 237 (1955).
14. F. E. **Ilse**, H. **Hartmann**: Z. phys. Chem. **197**, 239 (1951).
15. A. **Smakula**, A. **Wassermann**: Z. phys. Chem. **155**, 353 (1931).

INTERPRETATION OF THE LIGHT ABSORPTION OF ORGANIC COMPOUNDS ON THE BASIS OF THE ELECTRON GAS MODEL

Calculation of the absorption bands of stilbene

M. BÁN

(Institute of General and Physical Chemistry the University, Szeged)

Received May 7, 1956

Summary

In the first part of the paper, **Kuhn**'s method for considering the interfering action of heteroatoms on compounds of an ionic nature was extended to the interpretation of the light absorption of stilbene, being of non-ionic nature. Subsequently, calculations were carried out on the basis of a new consideration, presuming „two-stepped" formation of potentials. Finally, the results obtained are compared with values of wave-length attained on the basis of the branched model. Results of calculations were in good accordance with the experimental data.

ТРАКТОВКА СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВАНИИ ЭЛЕКТРОГАЗОВОЙ МОДЕЛИ

Расчет полос спектра поглощения стилбена

М. БАН
(Институт общей и физической химии Университета, г. Сегед)

Поступило 7 мая 1956 г.

Резюме

В первой части работы автор распространил метод Куна, применяемый для учета мешающего действия гетероатома у соединений ионного характера, на толкование светопоглощения стилбена. В дальнейшем на основании новых соображений он провел расчеты с предположением «двухступенчатого» образования потенциала. Наконец, автор сравнивает свои результаты с величинами длины волн, получаемыми на основании разветвляющейся модели. Расчетные данные хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Miklós Bán Szeged, Rerrich Béla tér

EINE NEUE METHODE ZUM MIKROCHEMISCHEN NACHWEIS DES Fe^{3} IONS

(Kurze Mitteilung)

E. SCHWIMMER

Eingegangen am 24. Mai 1956*

Es sind in der Literatur viele Methoden zur qualitative Bestimmung des Fe^{3+} Ions bekannt. Außer den klassischen qualitativen Reagenzien (Sulfide, Basen, Ammoniak, usw.) und den von FEIGL empfohlenen Reagenzien 1. Ferrocyanid, 2. Rhodanid, 3. Ferron, 4. 1,2-dihydroxybenzol-3,5 disulfosaures Natrium können auch das in der Farbenphotographie bereits lange bekannte Diäthylparaphenylendiamin (Dpd), bzw. seine mit einer anorganischen Säure gebildete Salze angewendet werden. Die Verwendbarkeit der Reagenzien wird in der Tabelle dargestellt.

Tabelle

Reagens	pH	Störende Kationen	Störende Anionen	Erfassungsgrenze μg	Grenzverdünnung
1. Ferrocyanid	2—6	Ag^{+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Th^{3+}	So_3^{2-}, F^{-}	0,5	12 000 000
2. Rhodanid	2—6	Ag^{+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}	NO_2^{-}, F^{-} OH-Gruppe enthaltende org. Verbindungen	0,25	200 000
3. Ferron	2,3—5	Cr^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}	NO_2^{-}, F^{-} OH-Gruppe enthaltende org. Verbindungen	0,5	100 000
4. 1,2-di-hydroxybenzol-3,5 disulfosaures Natrium	9,8	Ti^{4+}, Cu^{2+}, Mo^{4+}	?	0,05	1 000 000
Dpd (Tropfen)	2—6	Cr^{3+}, Mn^{4+}	NO_2^{-}, F^{-}, und Oxydationsmittel	0,06	800 000
Dpd (Makro)		Cr^{3+}, Mn^{4+}	,,	0,1	10 000 000

---

* Vorgelegt von Z. G. SZABÓ am 13. Dezember 1957.

Die Base ist in Wasser schlecht, in organischen Lösungsmitteln dagegen gut löslich. Beim Salz ist es umgekehrt.

Die Reaktion kann auf zweierlei Weise durchgeführt werden:

1. *In wässeriger Lösung in Form einer Tropfenreaktion.* Von der zu untersuchenden Substanz, die etwa $0{,}2 \cdot 10^{-3}$—$1{,}0 \cdot 10^{-3}$ % Fe^{3+}-Ionen enthalten soll, wird ein Tropfen auf eine **Feigl**sche Tropfenplatte gebracht, dann ein Tropfen 1%ige Reagenslösung zugegeben und mit einem Glasstäbchen verrührt. In Gegenwart von Fe^{3+}-Ionen erscheint in einer halben Minute eine rosa Färbung. Grenze der Nachweisbarkeit: 0,06 μg Fe^{3+}, Grenzverdünnung 1 : 800 000.

2. *Mit organischem Lösungsmittel in Makromaß.* Es wird aus der Base eine etwa 1%ige benzolische Lösung bereitet. Sollte nur ein Salz des Reagens zur Verfügung stehen — was der häufigere Fall ist — so wird etwa das Doppelte des obigen Prozentsatzes in wässeriger Lösung bereitet, mit 20%iger Natronlauge gefällt und mit Benzol durchgeschüttelt. Die derart erhaltene Lösung kann in dunkler Flasche 2—3 Tage hindurch aufbewahrt werden. Eine auftretende bräunlich-grüne Färbung deutet auf die Zersetzung der Lösung. In eine Epruvette wird etwa 1 ml Reagens gebracht, dann wird aus einer Lösung von $1{,}0 \cdot 10^{-5}$—$5{,}0 \cdot 10^{-5}$ % Fe^{3+}-Ionengehalt ebenfalls 1 ml zugemessen. Nach einer halben Minute Schütteln zeigt die rosa Färbung der sich trennenden oberen (wässerigen) Phase die Anwesenheit von Fe^{3+}-Ionen an. Empfindlichkeit: 0,1 μg, Grenzverdünnung 1 : 10 000 000.

Die mit Wasserstoffperoxyd durchgeführten Versuche zeigten, daß für das Zustandekommen einer Reaktion die bloße Anwesenheit eines Oxydationsmittels nicht genügt, sondern auch die katalytische Wirkung irgendeines Metalls nötig ist. Es ist anzunehmen, daß hier, wie bei der Oxydation des p-Phenylendiamins, eine der **Bandrowski**-Base ähnliche Verbindung entsteht. Das Absorptionsmaximum der bei der Reaktion gewonnenen Farbe befindet sich zwischen 510 und 546 mμ, in einer wässerigen Lösung mit $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ % Fe^{3+}-Gehalt gemessen.

Die Reaktion wird durch Pb^{2+}, Ag^{+}, Hg^{+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Ba^{2+}, sowie Cl^{-}, ClO_3^{-}, J^{-}, Br^{-}, BrO_3^{-}, CN^{-}, PO_4^{3-}, Oxalat, Tartrat, SO_4^{2-}, NO_3^{-}, Acetat nicht gestört.

Bei der Durchführung der Reaktion ist es ratsam mit der Beurteilung — sowohl im Falle 1 als auch 2 — nicht länger als eine halbe Minute zu warten, da die wässerige Lösung infolge Autoxydation nach gewissen Stehenlassen auch in Abwesenheit von Fe^{3+} eine Rosafärbung zeigt. Da die Färbung demzufolge sich immer mehr vertieft und mit den in der Analyse allgemein gebrauchten organischen Lösungsmitteln nicht umgeschüttelt werden kann, ist sie meines Erachtens zum Zwecke einer quantitativen kolorimetrischen Bestimmung nicht allzusehr geeignet.

Verfasser spricht Dr. E. Kolos, Dr. A. Messmer und Dr. P. Várdi für ihre kollegiale Hilfe seinen besten Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Farbenreaktion zwischen Fe^{3+}-Ion und Diäthylparaphenylendiamin des Fe^{3+}-Ions zeigte sich empfindlicher, als die bisher bekannten Reaktionen. Infolge der weiten pH-Grenzen ist die Anwendung einer Pufferlösung nicht nötig. Die wenigen störenden Ionen können leicht beseitigt werden.

Endre Schwimmer, Budapest VII. Damjanich u. 42.

ON THE PROBLEM OF THE COINCIDENCE OF ADSORPTION ISOTHERMS IN ABSOLUTE REPRESENTATION

I. HALÁSZ and G. SCHAY

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received May 26, 1956

The specific surface area of adsorbents is most commonly calculated from adsorption isotherms of vapours, by the known isotherm equation of BRUNAUER—EMMETT—TELLER (BET). Since its appearance [1], the BET theory was the subject of numerous critical investigations. From the point of view of surface calculation the conclusion may be drawn that the theory affords reliable values solely in the case of adsorbent—adsorbate pairs for which it may be presumed that an adsorbed film consisting, in principle, of an illimited number of molecule layers may form on the surface (in practice, a number exceeding about five proves already enough, this condition only excluding the definitely microporous adsorbents) and that the mean adsorption heat (λ_1) of only the first layer of molecules, immediately in contact with the surface, differs appreciably from the normal condensation heat (λ) of the vapour. This latter condition is presumably far from being even approximately fulfilled in the case of a polar adsorbent and a polar adsorbate, or of a non polar adsorbent and a strongly polar adsorbate with marked structure in the condensed state (as water). Although adsorption isotherms may be mathematically described even in the mentioned "abnormal" cases by adequately adapted modifications of the general BET equation, the real physical meaning of the constant occuring in these modifications is rather questionable. It is generally assumed that the sections of the isotherms in the region of capillary condensation (which usually begin at values of the relative pressure $x = p/p_0$ over about 0,35) are unsuitable for the calculation of surface areas. Namely, the general BET equation as used for the calculation of the adsorbed quantity v_m required for covering the surface by a unimolecular layer,

$$\frac{x}{v\,(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c}\,x \tag{1}$$

does not comply satisfactorily with the experimentally determined isotherms in the region of higher relative pressures, just as it fails also in that of very low pressures where surface sites of much greater acitivity than the average are saturated.

The quantity c in equation (1) is known to be

$$c = \exp \frac{\lambda_1 - \lambda}{RT} \tag{2}$$

with the difference (λ_1—λ) termed as net adsorption heat. According to the BET theory this value should be a constant, independent of the coverage of the surface and characteristic of the pair adsorbent—adsorbate only, at a given temperature T. In contrast to that, values of differential adsorption heats, as calculated from isotherms established at various temperatures or determined by direct calorimetry, prove to vary quite distinctly with the coverage of the surface, even in the region of applicability of the BET equation. It must be noted that some variability follows also from the BET theory, considering that, according to its statistical-kinetical derivations, the formation of plurimolecular layers starts prior to the complete development of the first unimolecular layer (in other words, at the point of the isotherm where $v = v_m$, the surface is not completely covered). Thus, the value of the differential adsorption heat should show, instead of a jump, a gradual decrease from λ_1 to λ, although this gradual change should be most rapid in the vicinity of the adsorbed quantity corresponding to v_m. However, the steep decrease appears, in general, much earlier. This is mostly attributed to two main causes, the first being the inhomogeneity of the surface, resulting in the quicker saturation of the most active centres. It has been already mentioned that the failure of the BET equation in the region of very low relative pressures may presumably be attributed to this fact, though, in the case of adsorbents of not too high specific surface area there exist many indications that the decisive part of their surface may practically be considered as homogeneous. This is *e. g.* confirmed by the fact that the adsorption isotherms of carbon dioxide, ethylene, acetylene, etc. on various active carbons and silica gels, at normal temperatures and up to atmospheric pressure, may be adequately described by the isotherm equation of LANGMUIR [2], the statistical derivation of which is solely possible on the assumption of a homogeneous surface, whether calculating with discrete adsorption sites [3] or considering the adsorbed film as a two-dimensional gas of complete mobility [4].

The other main cause of greater changes in the differential adsorption heat is that, even in the case of a surface of homogeneous activity, the interaction of the adsorbed molecules increases parallel with the degree of coverage [5]. This effect cannot be doubted and, accordingly, the net adsorption heat occurring in the BET equation cannot be but a mean value, even in the case of a completely homogeneous surface. However, the practical suitability of the equation indicates that its use in this sense is really justified. It must be noted, however, that there are arguments also for the heat of adsorption not being forcibly identical with the normal heat of condensation of the adsorbate, in the second and further layers. A modification *e. g.* of the BET theory, due to ANDERSON [6], is based on the assumption of a constant excess over the normal heat of condensation, in all layers up to the ninth. This modification does not change, however, essentially but the physical interpretation of the constant *c*.

It is an ever spreading experience that in the "normal" cases mentioned above, the isotherms of a given vapour, determined at the same temperature but on adsorbents of different specific surface area, may be brought to coïncidence when the adsorbed quantities are referred to unit surface area, instead of unit mass of the adsorbent, *i. e.* so-called absolute isotherms are plotted. After DUBININ [7], isotherms, which coïncide in this way, are said to be affine. As early as 1951, KISELIOW and coworkers [8] showed that this "affinity" is not limited to adsorbents of identical nature, differing in specific surface area only, but includes also the case of adsorbents of different nature. The accordance proved to be so complete that the authors were able to compute values of specific surface area from a single point of the adsorption isotherm of methanol vapour.

Equation (1) may easily be converted into a form corresponding to the absolute representation just mentioned. For this purpose, v has to be replaced by the variable $v_r = v/v_m$, with the result

$$\frac{1}{v_r} = (1 - x)\left(\frac{1 - x}{c\,x} + 1\right) \qquad (3)$$

It may be seen that, according to this equation, the shape of the absolute isotherm as a function of the relative pressure x is determined exclusively by the constant c, characteristic at a given temperature, of the interaction of the adsorbent—absorbate pair, or else, through c, by the net adsorption heat. It can be further stated that the shape of the isotherm is not much affected by relatively great changes in the value of c. This may be inferred from Table I of ANDERSON (l. c.) and is clearly evident from our Table I, in which the numerical values of the right side of equation (3) are shown at various values of c, in the domain of validity of the BET equation (relative pressures between 0,1 and 0,4).

Table I

Calculated values of $1/v_r$ at various values of x *and* c

c \ x	0,1	0,2	0,3	0,4
120	0,967	0,827	0,714	0,608
80	1,001	0,840	0,720	0,611
40	1,102	0,880	0,741	0,622
20	1,305	0,960	0,782	0,645
15	1,440	1,013	0,809	0,660
10	1,710	1,120	0,863	0,690

In the first group of three rows, the calculation was carried out with c taken as 80 ± 40. These values are equivalent at the temperature of liquid air ($T \approx \approx 80$—$90°K$), according to equation (2) to net adsorption heats of 960, 880 and 740 cal./mole, respectively, this being roughly the range corresponding to the actual heats of adsorption of nitrogen (originally recommended for the determination of surface areas and much used nowadays, too) on various adsorbents (see also later on). Even the greatest deviation from the value of $1/v_r$ pertaining to $c = 80$ (10% at $x = 0{,}1$ when $c = 40$) does not exceed the error limits of routine determinations of surface area, not to speak of the rest, none of which exceeds 4% in this group.

In the second group of three rows, the value of c is 15 ± 5, corresponding near room temperature ($T \approx 300°$ K) to net adsorption heats of 1800, 1630 and 1380 cal./mole, respectively, which values occur at the adsorption of the vapours of more or less normal liquids on various adsorbents. Deviations from the values of the middle row are, in general, above those in the former group, they range, however, all below 10% except the value 1,710 pertaining to $x = 0{,}1$ and $c = 10$ (with a difference of 18% from the middle value of 1,440).

Thus, from Table I it follows that, according to the BET theory, the absolute isotherms of a given vapour on various adsorbents can be expected to show practically identical shapes when the values of net adsorption heat do not deviate from the mean value by more than $\pm 10\%$.

Is was demonstrated in an earlier paper [10], that at the same temperature and equilibrium pressure, the value of the differential adsorption heat of a given vapour is practically independent of the nature of the adsorbent. Accordingly, it can be expected also, that the mean values of the adsorption heat and through them the net adsorption heats (or else the empirical constant c) will not scatter to a considerable extent.

BRUNAUER has already shown in his well-known book [9] that the value of net adsorption heat mainly depends on the nature of the adsorbate. In the case of nitrogen *e. g.* at —183°, the range of variation is given as 840 ± 70 cal./mole, on 12 various adsorbents of quite different nature, including an iron catalyst and silica gel as well. Our own data presented below, which are based on a more extended experimental material, confirm the validity of the quoted statement of BRUNAUER, show, however, also its limitations. Adsorption isotherms of nitrogen were established by us on a great number (about sixty) of various adsorbents (aluminium oxide, silica gel, active carbon and other substances and catalysts) at the temperature of liquid oxygen (—183°). A volumetric apparatus was used, the measurements covering the domain of relative pressure $x = 0{,}004$—$0{,}25$. One series of isotherms referring to alumina gels is shown in Fig. 1. It can be seen that the tested substances include samples of extremely different sorption capacity, the specific surface areas ranging between 13 and 309 sq.m./g. Specific surface areas were computed by the usual method from values of v_m, together with the corresponding values of c, according to equation (1). The specific surface areas and net adsorption heats (calculated from the respective values of c) are listed in Table II, in the order of decreasing

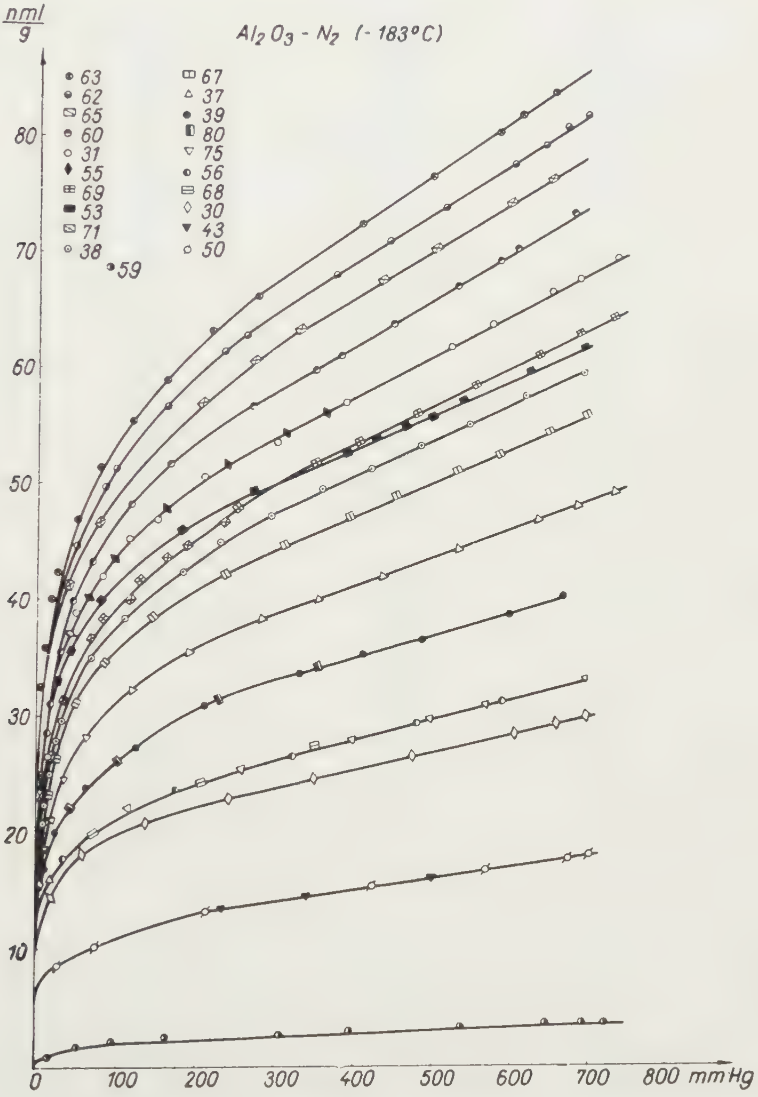


Fig. 1

values of the net adsorption heat. It can be seen from Table II that all values range between the limits 820 ±70 cal./mole, with the exception of the first three samples (which are, according to other tests, partially of microporous structure) and of the last sample of extremely small specific surface area.

Table II

Values of net adsorption heat of N_2 on various aluminium oxide adsorbents at —183° C

N°	Net adsorption heat cal./mole	v_m sq. m./g.
30	971	104
68	927	111
53	897	216
50	881	61
80	867	147
58	863	116
31	860	240
39	855	149
67	853	197
40	852	261
37	848	173
76	848	305
56	846	118
38	829	212
73	823	257
75	820	281
43	815	62
77	811	224
81	800	274
66	798	309
72	796	253
62	791	290
65	791	277
79	786	261
63	785	301
55	780	247
70	776	274
69	763	232
60	761	266
71	751	226
83	751	258
59	702	13

On the basis of our previous reflections and of the figures of Table I, respectively, the isotherms of Fig. 1 may be expected to coincide when, in place of v, v_r is plotted against x. This is done in Fig. 2 where, for the sake of simplicity, instead of all experimental points, only those of samples 30, 68, 53 and 59 are plotted, whereas for the other samples the zone is given only which includes all the experimental points. The broadth of this zone taken from the medium line, actually does not exceed the error limits of the measurements and of the computation of v_m. By suitable slight shifts, not exceeding these limits, of the individual values of v_m, all isotherms can be brought to practical coincidence except those of samples 30, 68 and 53, which start more steeply than the others, whereas at higher values of x they approximate the common trend.

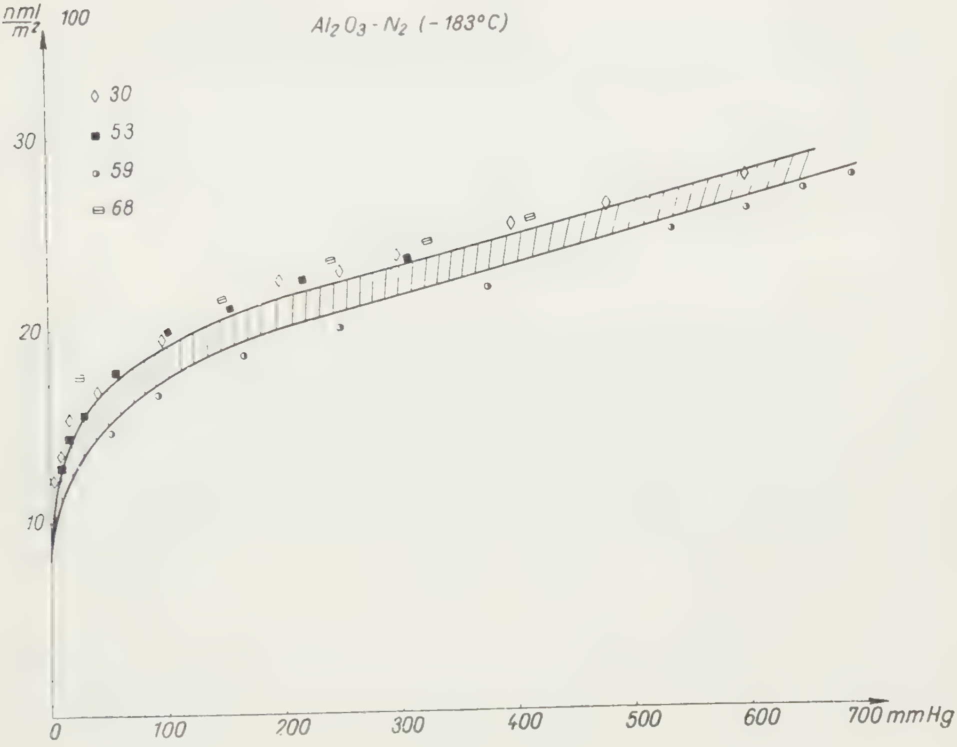


Fig. 2

Table III

Values of net adsorption heat of N_2 on various silica gels at —183° C

N°	Net adsorption heat cal./mole	v_m sq.m./g.
57	1207	527
22	1028	606
61	850	670
48	845	433
52	839	432
47	824	438
74	822	212
51	814	446
87	802	346
21	796	728
64	761	641
35	736	128

Table III shows the specific surface areas calculated from isotherms determined on eleven different silica gels, together with the corresponding net adsorption heats. Table IV, in turn, presents the same data referring to

Table IV

Values of net adsorption heat of N_2 on various catalysts at —183° C

N°	Net adsorption heat cal./mole	v_m sq. m./g.
46	1038	110
20	842	78
82	797	196
85	786	213
78	763	262
49	706	88

some industrial catalysts. Silica gels 57 and 22, and also catalyst 46 (with silica gel as carrier) have decisively microporous structures, with net adsorption heats over 1000 cal./mole, well in excess over the mean value. This behaviour is to be excepted with microporous adsorbents as in this case the double wall effect emphasized by DUBININ becomes important: in the small pores the adsorbed molecules are also under the influence of adsorption forces starting from the opposite wall. The same holds for the active carbons presented in Table V, all of which are of microporous structure.

For the non-microporous adsorbents listed in Tables III and IV, however, the values of net adsorption heat range, just as with alumina gels, within the limits 820 ± 70 cal./mole. Accordingly, the plots of the corresponding isotherms show the same shape as those in Figs. 1 and 2.

Table V

Heat of adsorption of N_2 on various active carbons at —183° C

N°	Net adsorption heat: cal./mole	v_m sq. m./g.
29	1173	860
27	1133	1014
27	1051	1047
25	1027	1107
13	951	1196
28	940	1242

Therefore, it seems superfluous to present them here separately.

To sum up the results of our measurements, it can be stated that isotherms of nitrogen established at the boiling point of liquid oxygen on the various adsorbents tested, become coincident when the adsorbed quantities are referred to unit surface area. Individual differences characteristic of the single adsorbents which appear in the values of net adsorption heat do not lead to deviations exceeding the usual uncertainty for surface area determinations with the exception of adsorbents of decisively microporous structure which show appreciably higher values of the adsorption heat than the mean.

The present statements only refer to nitrogen at the temperature of liquid air. Investigations on the behaviour of organic vapours at about room temperature are in progress.

Our thanks are due to FERENC NÉMET for his technical assistance in carrying out the measurements.

SUMMARY

1. The significance of the so-called net adsorption heat occurring in the BET equation is discussed, with special respect to the changes in differential adsorption heat as a function of the fractional coverage of adsorbent surface.

2. It is shown that the so-called "affine isotherms", provided the specific surface areas are calculated by the BET equation, have identical shapes because

a) the value of v_m, computed on the basis of the BET equation, is hardly affected by slight changes of c, which latter should be considered as an empirical constant, correlated to the mean value of the heat of adsorption, and

b) in the case of the adsorbate vapour and the temperature being identical, the nature of the adsorbent affects the mean value of the heat of adsorption only to a very small extent.

LITERATURE

1. S. BRUNAUER, P. H. EMMET, E. TELLER: J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
2. J. LANGMUIR: J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).
3. R. FOWLER, E. A. GUGGENHEIM: Statistical Thermodynamics (Cambridge) 1949, Chap. X.
4. G. SCHAY: Acta Chim. Hung. **3**, 511 (1953).
5. G. SCHAY: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **3**, 293 (1953).
6. R. B. ANDERSON: J. Am. Chem. Soc. **68**, 686 (1946).
7. M. M. DUBININ: Докл. Акад. Наук СССР (Proceedings of the Acad. Sci. U. S. S. R.) **84**, 539 (1952).
8. N. N. AVGUL, O. M. DJIGIT, V. P. DREWING, M. V. SHURIEV, A. V. KISELIOV, O. A. LIKATCHEVA: Докл. Акад. Наук СССР (Proceedings of the Acad. Sci. U. S. S. R.) **77**, 77 (1951).
9. S. BRUNAUER: The Physical Adsorption of Gases and Vapours (Oxford Univ. Press) 1945, 157.
10. I. HALÁSZ, G. SCHAY, E. SZŐNYI: Acta Chim. Hung. **8**, 143 (1955).

DAS PROBLEM DES GEMEINSAMEN ABLAUFES VON ABSOLUTEN ADSORPTIONSISOTHERMEN

I. HALÁSZ und G. SCHAY

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 24. Mai 1956

Zusammenfassung

1. Es wird die Bedeutung der in der BET-Gleichung vorkommenden sogenannten netto Adsorptionswärme diskutiert, mit besonderer Rücksicht auf die Änderungen der differentialen Adsorptionswärme als Funktion der Bedeckung des Absorbens.

2. Es wird gezeigt, daß die sogenannten »affinen Isothermen« — falls die spezifische Oberfläche durch die BET-Gleichung berechnet wird — einen gemeinsamen Ablauf zeigen, weil

a) der auf Grund der BET-Gleichung berechnete Wert von v_m von kleineren Fluktuationen der als empirisch anzusehenden Konstante c kaum beeinflußt wird, und

b) bei demselben Adsorbend und bei gleicher Isothermentemperatur der Wert der durchschnittlichen Adsorptionswärme nur in sehr geringem Maße von der Natur des Adsorbens abhängt. Die Konstante *c* ist jedoch gerade mit der durchschnittlichen Adsorptionswärme eng verknüpft.

ВОПРОС ОБЩЕГО ХОДА АБСОЛЮТНЫХ ИЗОТЕРМ

И. ХАЛАС и Г. ШАЙ

(Центральный химический исследовательский институт Венгерской Академии Наук, г. Будапешт)

Поступило 24 мая 1956 г.

Резюме

1. Обсуждается значение т. н. нетто адсорпционного тепла, встречаемого в уравнении BET, особенно в отношении зависимости теплоты адсорпции от покрытности адсорбента.

2. Показано, что т. н. «аффинные изотермы» (если величина удельной поверхности исчитается по уравнению BET) имеют общий ход именно потому, что

а) V_m, полученный по уравнению BET, является нечувствительным к малым колебаниям c (последняя постоянная, которую можно считать эмпирической, является пропорциональной со средней адсорпционной теплотой);

б) В случае одинакового абсорбированного вещества и при одинаковой температуре изотермы средняя адсорпционная теплота лишь в небольшой мере зависит от качества адсорбента.

István Halász
Prof. Dr. Géza Schay
Budapest XIV. Hungária körút 114.

SYNTHESE DER ANALOGA DES SALSOLINS

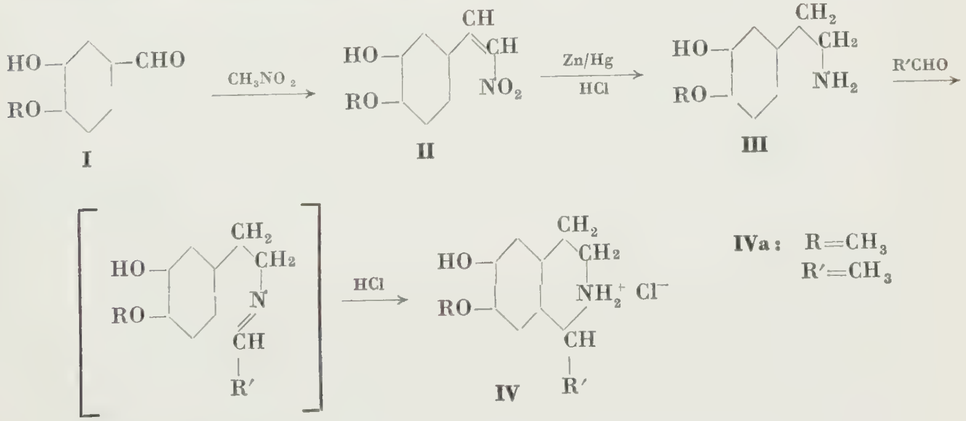
D. **Beke** und Cs. **Szántay**

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 25. Juni 1956*

Das Salsolin genannte Alkaloid isolierten **Orechoff** und **Proskurnina** [1] aus dem, der Familie der Chenopodiaceaen angehörenden, in Mittelasien heimischen *Salsola Richteri*, in der es in rechtsdrehender und in racemer Form vorkommt [2]. **Späth**, **Orechoff** und **Kuffner** [3] stellten fest, daß die Verbindung 1-Methyl-6-oxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (IV*a*) ist und bewiesen ihre Struktur durch Synthese; diese Synthese ist jedoch nur mit sehr geringer Ausbeute ausführbar. **Kovács** und **Fodor** [4] erreichten durch Anwendung der **Pictet**—**Spengler**schen Synthese [5] eine 89%ige Ausbeute, indem sie das salzsaure Salz des Homoisovanillylamins in wässeriger Lösung mit Acetaldehyd reagieren ließen.

Salsolin wird infolge seiner blutdrucksenkenden Wirkung als Heilmittel verwendet. Zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen chemischer Struktur und pharmakologischer Wirkung, stellten wir Analoga des Salsolins her, in denen die in Stellung 1 befindliche Methylgruppe bzw. die in Stellung 7 befindliche Methoxylgruppe durch andere Substituenten ersetzt sind [6]. Nachstehende Reaktionsfolge zeigt den Gang der Synthese:



---

* Vorgelegt von A. **Müller** am 14. Juni 1957.

Von den als Ausgangsstoffe dienenden 3-Oxy-4-alkoxy-protocatechualdehyden (I) erhielten wir das Isovanillin ($R = CH_3$) durch Erhitzen von Opiansäure mit Pyridinchlorhydrat [7], seine Homologen durch partielle Alkylierung des ebenfalls aus Opiansäure dargestellten Protocatechualdehyds [7]. Infolge der verschiedenen Acidität der phenolischen OH-Gruppen des Protocatechualdehyds gelang es uns durch entsprechende Wahl der Versuchsbedingungen vorwiegend die zur Aldehydgruppe in p-Stellung befindliche OH-Gruppe zu alkylieren.

Gelegentlich früherer Versuche, Vanillin aus Protocatechualdehyd herzustellen, wurde beobachtet, daß die Methylierung des letzteren in Gegenwart zweier Äquivalentgewichte von Alkali Vanillin, in Gegenwart eines Äquivalentgewichtes Isovanillin als Hauptprodukt ergab [8—11]. Nach unserer Meinung ist diese Erscheinung dadurch zu erklären, daß in Gegenwart eines Äquivalentgewichtes der Lauge die (infolge des —I und —T Effektes der CHO-Gruppe) stärker saure, in p-Stellung befindliche OH-Gruppe Salz bildet und methyliert wird. In Gegenwart zweier Äquivalentgewichte der Lauge erfolgt Salzbildung an beiden OH-Gruppen und das Methylkation wird an das in m-Stellung befindliche Sauerstoffatom gebunden, welches — infolge der dirigierenden Wirkung der CHO-Gruppe — größere Elektronendichte besitzt. Diese Beobachtung auf andere Alkylierungsmittel übertragend, gelang es uns die gewünschten 3-Oxy-4-alkoxybenzaldehyde als Hauptprodukte neben wenig Dialkoxyderivaten zu erhalten.

Die 3-Oxy-4-alkoxybenzaldehyde überführten wir mittels Nitromethan in Gegenwart von Äthylendiamin als Katalysator in ω-Nitrostyrole (**II**). Diese wurden mit amalgamiertem Zink und Salzsäure zu den entsprechenden Phenyläthylaminen (**III**) reduziert. Eine geringe Abänderung der im BIOS-Report [12] befindlichen Vorschriften war erforderlich, da letztere auf ω-Nitrostyrole, die eine phenolische OH-Gruppe enthalten, nicht unmittelbar anwendbar sind. Die Methode wurde auch an einigen — im Weiteren nicht gebrauchten — ω-Nitrostyrolen versucht und in allen Fällen gute Ausbeuten erhalten. Die Herstellung des n-Butylderivates auf diesem Wege teilten wir bereits in einer früheren Veröffentlichung [13] mit.

Homoisovanillylamin stellten wir auch nach der Vorschrift HAMLINS und FISCHERS [14] her. Das Homoveratrylamin wurde aus Veratrylaldehyd [15, 16, 7], der aus Opiansäure leicht zugänglich ist, über das entsprechende ω-Nitrostyrol hergestellt.

Aus den substituierten Phenylalkylaminen erhielten wir die entsprechenden Salsolin-Analoga (**IV**) mit Hilfe der PICTET—SPENGLER-Reaktion. Bezüglich des Mechanismus der PICTET—SPENGLERschen Isochinolinsynthese sind im Schrifttum drei Auffassungen zu finden. Nach SCHÖPF und SALZER [17] soll zunächst ein Anlagerungsprodukt vom Aldehydammoniaktyp entstehen, welches sich mit der durch Wasserabspaltung entstehenden SCHIFF-Base im

Gleichgewicht befindet und hernach in das Tetrahydroisochinolinderivat übergeht. Nach KOVÁCS und FODOR [4] spielt sich die Reaktion zwischen der Aminogruppe, der Oxogruppe und einem der nucleophilen Kohlenstoffatome des aromatischen Ringes gleichzeitig ab. WHALEY und GOVINDACHARI [18] betrachten — SCHÖPFS und SALZERS Auffassung modifizierend — die SCHIFF-Base als tatsächliches intermediäres Produkt.

Welcher dieser Mechanismen auch richtig sein mag, die Reaktion wird durch die elektrophile Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe jedenfalls in hohem Grade beeinflußt. Ließen wir das salzsaure Salz des Homoisovanillylamins mit der äquivalenten Menge Formaldehyd reagieren, so erhielten wir nach siebenstündigem Stehen mit 95%iger Ausbeute das reine 6-Oxy-7-methoxy-1.2,3,4-tetrahydroisochinolin: ein Überschuß an Formaldehyd führt, wahrscheinlich infolge der sich am Ringe abspielenden Substitutionsreaktionen — zu keinem einheitlichen Produkt. Der Propionaldehyd und der n-Butyraldehyd reagierte den Erwartungen entsprechend ähnlich dem Acetaldehyd [4]. Die Reaktion kann in 70%iger wässerig-alkoholischer Lösung bei pH 5 mit in Wasser schwer löslichen Aldehyden ebenfalls in guter Ausbeute durchgeführt werden. Der Isobutyraldehyd reagiert unter ähnlichen Reaktionsbedingungen nicht einmal bei Wasserbadtemperatur. Dagegen konnte der Ringschluß verwirklicht werden, wenn aus dem Amin und dem Isobutyraldehyd zunächst die SCHIFF-Base bereitet, deren 70%ige wässerig-alkoholische Lösung mit Salzsäure auf pH 5 eingestellt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde. Bei pH 3 fand teilweise Hydrolyse statt. Auch bei aromatischen Aldehyden (Benzaldehyd, Veratrumaldehyd) vollzog sich die Reaktion bei Zimmertemperatur nicht in einer Operation. Hingegen verlief sie, wenn auch langsam, bei Wasserbadtemperatur, im Gegensatz zum Isobutyraldehyd. Wird die SCHIFF-Base vorher hergestellt, so vollzieht sich die Ringschlußreaktion auf Säureeinwirkung innerhalb weniger Sekunden auch in der Kälte und es ist selbst in stark saurem Medium keine Hydrolyse festzustellen.

Die elektrophile Reaktionsfähigkeit des Isobutyraldehyds ist offenbar geringer, als die des unverzweigten Propionaldehyds und des n-Butyraldehyds, da sich die Formylgruppe an eine Isopropylgruppe anschließt, deren +I Effekt größer ist, als jene der normalen Alkylgruppen. Dabei spielt auch die sterische Hinderung eine Rolle. Zwischen den aromatischen Aldehyden und dem Isobutyraldehyd besteht bezüglich sterischer Wirkung kein wesentlicher Unterschied; das abweichende Verhalten wird durch die abweichende elektrische Wirkung verursacht. Die starke Neigung der aus aromatischen Aldehyden bereiteten SCHIFF-Basen zum Ringschluß weist darauf hin, daß bei diesen keine sterische Wirkung auftritt.

Jedenfalls ist die Reaktionsbereitschaft der Aldehydkomponente bezüglich des Ringschlusses dementsprechend zu beurteilen, ob es sich um eine einstufige Reaktion, oder um den Ringschluß einer vorher hergestellten SCHIFF-

Base handelt. Bei den in einer Stufe verlaufenden Reaktionen spielen die elektrischen, wie auch die sterischen Wirkungen eine Rolle, während beim Ringschluß der SCHIFF-Basen die elektrische Wirkung ausschlaggebend zu sein scheint. Bei den Alkylradikalen mit +I Effekt findet beträchtliche Hydrolyse statt, während das negative Phenylradikal den Ringschluß begünstigt.

Über die physiologische Wirkung der neu hergestellten Salsolin-Analoga wird an anderer Stelle berichtet.

Beschreibung der Versuche

A) *Darstellung von 3-Oxy-4-alkoxybenzaldehyden*

3-Oxy-4-äthoxybenzaldehyd.

10 g (72,5 Mmol) Protocatechualdehyd wurden in Gegenwart von 4,5 g 90%iger KOH (72,5 Mmol) in 70 ml Alkohol mit 11,2 g (72,5 Mmol) Diäthylsulfat 4 Stunden in einer Stickstoff-atmosphäre gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum im Stickstoffstrom eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und nach Zugabe weiterer 4,5 g KOH mit 30 ml Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers blieben 0,5 g (30,5%) Diäthylderivat zurück. Die wäßrige Lösung ließ man nach Ansäuern über Nacht im Eisschrank stehen. Es kristallisierten 7,5 g (62,5%) bei 121—122° C schmelzendes 3-Oxy-4-äthoxybenzaldehyd aus. Durch Umkristallisieren aus 50%igem wässerigem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 127—128° C. Durch Behandlung mit Äther des wäßrigen Anteiles konnten 25% des in Reaktion gebrachten Protocatechualdehyds zurückgewonnen werden.

3-Oxy-4-n-propoxybenzaldehyd.

Protocatechualdehyd wurde nach dem oben angeführten Beispiel mit n-Propyl-bromid in Reaktion gebracht. Neben 2% 3,4-Di-n-propoxybenzaldehyd und 30% unverändertem Protocatechualdehyd erhielt man in 63%iger Ausbeute das bei 72° C schmelzende 3-Oxy-4-n-propoxybenzaldehyd.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180,20). Ber. C 66,65 ; H 6,71. Gef. C 66,53 ; H 6,52 %.

3-Oxy-4-isopropoxybenzaldehyd.

Protocatechualdehyd ließ man mit Isopropyljodid reagieren und erhielt neben 2% 3,4-Di-isopropoxybenzaldehyd und 31% unverändertem Protocatechualdehyd in 62%iger Ausbeute das bei 68—69° C schmelzende 3-Oxy-4-isopropoxybenzaldehyd.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180,20). Ber. C 66,65 ; H 6,71. Gef. C 66,60 ; H 6,60 %.

B) *Darstellung von ω-Nitrostyrolen*

3-Oxy-4-methoxy-ω-nitrostyrol.

5 g Isovanillin wurden in 40 ml Methanol gelöst, 0,20 g Äthylendiamin, 0,27 g Eisessig und 2,29 ml Nitromethan zugegeben und 48 Stunden bei 35° C, dann 18 Stunden im Eisschrank stehen gelassen. Die ausgeschiedenen gelben Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen. Man erhielt 5 g einer, bei 160—162° C schmelzender

Tabelle I

3-Oxy-4-alkoxy-nitrostyrole

R	Fp.	Ausb. %	Formel	C%		H%		N%	
				ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
C_2H_5	169—170	94	$C_{10}H_{11}O_4N$	57,41	57,54	5,30	5,21	6,70	6,85
n-C_3H_7	102—104	80	$C_{11}H_{13}O_4N$	59,19	59,18	5,87	5,58	6,28	6,19
i-C_3H_7	90—91	68	$C_{11}H_{13}O_4N$	59,19	59,35	5,87	5,67	6,28	6,05

Substanz. Nach Einengen der Mutterlauge im Vakuum auf 15 ml und Aufbewahren über Nacht im Eisschrank, schieden noch 0,6 g einer, bei 159–161° C schmelzenden Substanz aus. Gesamtausbeute 5,6 g (88%).

In gleicher Weise wurden auch die in Tabelle I angeführten 3-Oxy-4-alkoxy-ω-nitrostyrole hergestellt.

C) *Darstellung von β-(3-Oxy-4-alkoxyphenyl)-äthylaminen*

β-(3-Oxy-4-methoxy-phenyl)-äthylamin-hydrochlorid

a) 25 g Zinkstaub wurden mit 40 ml 5%iger $HgCl_2$-Lösung übergossen und 30 Minuten stehen gelassen, dann mit destilliertem Wasser chlorfrei gewaschen und mit dem Gemisch von 100 ml destilliertem Wasser und 25 ml Alkohol in einen mit Rührer versehenen Kolben umgespült. Zu dem Gemisch wurden 5 g fein gepulvertes und durch ein 100-Maschen-Sieb gesiebtes 3-Oxy-4-methoxy-ω-nitrostyrol, dann unter Rühren 41 ml konz. Salzsäure zugegeben, während dessen die Temperatur auf 35–40° C stieg. Im Verlauf von etwa 15 Minuten wurden weitere 100 ml konz. Salzsäure zugetropft und das Gemisch in einem 50° C warmen Wasserbade unter weiterem Rühren 3 Stunden erwärmt. Die von unverändertem Zink abfiltrierte Lösung wurde mittels Na_2CO_3 alkalisch gemacht, die heiße Lösung vom ausgeschiedenen $ZnCO_3$ abfiltriert und der Niederschlag mit Butanol ausgewaschen. Auch die wässerige Phase wurde mit Butanol extrahiert. Die butanolischen Lösungen wurden vereinigt, getrocknet, im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mittels methanolischer Salzsäure in das Chlorhydrat überführt. Ausbeute 4,5 g (86,5%) bei 198–202° C schmelzendes Homoisovanillylaminchlorhydrat, dessen Schmelzpunkt durch Umkristallisieren aus dem Gemisch von abs. Alkohol und Äther auf 204–205° C erhöht werden konnte.

b) Die Vorschrift von Hamlin und Fischer [14] reproduzierend, ließ man Homoveratrylamin mit metallischem Natrium im flüssigen Ammoniak reagieren. Es konnte — entgegen ihren Angaben — durch fraktionierte Kristallisation des erhaltenen Produktes aus Alkohol neben 80% bei 203–205° C schmelzendem Homoisovanillylamin-hydrochlorid auch 15% bei 212–213° C schmelzendes Homovanillylamin-hydrochlorid isoliert werden.

Nach der unter *a)* beschriebenen Methode wurden auch die in Tabelle II angeführten β-(3-Oxy-4-alkoxyphenyl)-äthylamin-hydrochloride hergestellt.

Tabelle II

β-(3-Oxy-4-alkoxyphenyl)-äthylaminhydrochloride

R	Fp.	Ausb. %	Formel	C%		H%		N%	
				ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
C_2H_5	157–159	82	$C_{10}H_{16}O_2NCl$	55,16	55,02	7,40	7,28	6,43	6,50
n-C_3H_7	139—140	80	$C_{11}H_{18}O_2NCl$	56,96	57,09	7,67	7,67	6,26	6,06
i-C_3H_7	161—162	88	$C_{11}H_{18}O_2NCl$	56,96	56,80	7,67	7,58	6,26	6,19

D) *Darstellung substituierter 1,2,3,4-Tetrahydroisochinoline*

6-Oxy-7-methoxy-tetrahydroisochinolin-hydrochlorid

Die Lösung von 2,5 g Homoisovanillylamin-hydrochlorid in 30 ml Wasser wurde mit 1 ml 34%iger CH_2O Lösung vermengt und 5 Stunden stehen gelassen, dann im Vakuum bei 50° C zur Trockne verdampft. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus einem Gemisch von abs. Alkohol und Äther erhielt man 2,5 g (94%) bei 247–249° C schmelzende weiße Kristalle.

$C_{10}H_{14}O_2NCl$ (215,7). Ber. C 55,68 ; H 6,07 ; N 6,49. Gef. C 55,40 ; H 6,39 ; N 6,34 %.

1-Äthyl-6-oxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-hydrochlorid

Die Lösung von 2,5 g Homoisovanillylamin-hydrochlorid in 45 ml Wasser ließ man mit 2,3 g Propionaldehyd 72 Stunden stehen. In der oben angegebenen Weise erhielt man 2,2 g (73%) bei 186—188° C schmelzende weiße Kristalle.

$C_{12}H_{18}O_2NCl$ (243,72). Ber. C 59,14 ; H 7,44 ; N 5,75. Gef. C 59,27 ; H 7,48 ; N 5,88 %.

In ganz gleicher Weise wurden die folgenden Tetrahydroisochinolinderivate hergestellt.

1-n-Propyl-6-oxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-hydrochlorid

Ausbeute 83%. Fp.: 213—214° C.

$C_{13}H_{20}O_2NCl$ (257,75). Ber. C 60,58 ; H 7,82 ; N 5,44. Gef. C 60,74 ; H 7,62 ; N 5,61 %.

6-Oxy-7-äthoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-hydrochlorid

Ausbeute : 95%. Fp.: 264—265° C.

$C_{11}H_{16}O_2NCl$ (229,72). Ber. C 61,45 ; H 6,02 ; N 3,98. Gef. C 57,55 ; H 6,79 ; N 6,31 %.

1-Methyl-6-oxy-7-äthoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-hydrochlorid

Ausbeute : 69%. Fp.: 184—186° C.

$C_{12}H_{18}O_2NCl$ (243,72). Ber. C 59,13 ; H 7,44 ; N 5,75. Gef. C 59,19 ; H 7,26 ; N 5,95 %.

1-Methyl-6-oxy-7-n-propoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-hydrochlorid

Ausbeute : 84%. Fp.: 216—217° C.

$C_{13}H_{20}O_2NCl$ (257,75). Ber. C 60,58 ; H 7,82 ; N 5,43. Gef. C 60,53 ; H 7,86 ; N 5,55 %.

1-Methyl-6-oxy-7-isopropoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-hydrochlorid

Ausbeute 86%. Fp.: 214° C.

$C_{13}H_{20}O_2NCl$ (257,75). Ber. C 60,58 ; H 7,82 ; N 5,43. Gef. C 60,45 ; H 7,50 : N 5,59 %

1-Isopropyl-6-oxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-hydrochlorid

2 g Homoisovanillylamin wurden in 20 ml Alkohol gelöst, mit 0,9 g Isobutyraldehyd vermengt und die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand (Schiff-Base) wurde in 30 ml 70%igem Alkohol gelöst und mit Salzsäure auf pH 4—5 eingestellt. Nach 72 stündigem Stehen wurde die Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand aus einem abs. Alkohol—Äther-Gemisch umkristallisiert. Ausbeute : 2,4 g (78%). Fp.: 257—258° C.

$C_{13}H_{20}O_2NCl$ (257,75). Ber. C 60,58 ; H 7,82 ; N 5,44. Gef. C 60,85 ; H 7,84 ; N 5,60%

1-Phenyl-6-oxy-7-methoxy-1, 2, 3, 4-tetrahydroisochinolin-hydrochlorid

Die Lösung von 2,5 g Homoisovanillylamin in 20 ml Alkohol wurde mit 1,6 g frisch destilliertem Benzaldehyd vermengt, nach zweistündigem Stehen zur Hälfte des Volumens eingedampft und allmählich unter Reiben mit Wasser verdünnt. Es schieden 3,6 g (95%) Schiff-Base in Form weißer Kristalle aus. Fp. nach Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol 183—184° C.

$C_{16}H_{17}O_2N$. Ber. C 75,27 ; H 6,71 ; N 5,49. Gef. C 75,15 ; H 6,78 ; N 5,59 %.

2 g Schiff-Base wurden mit 20 ml 24%iger Salzsäure drei Stunden am Wasserbad erwärmt. Nach Abkühlen erhielt man 2,2 g (98%) eines bei 257—258° C schmelzenden Produktes. Die-

selbe Verbindung entstand auch, wenn man die SCHIFF-Base, in 30 ml 96%igem Alkohol gelöst, mit Salzsäure auf pH 2 einstellte, und das salzsaure Salz mit Äther sofort ausfällt.

$C_{16}H_{18}O_2NCl$ (291,76). Ber. C 65,86 ; H 6,22 ; N 4,80. Gef. C 66,01 ; H 6,40 ; N 4,96 %.

In ähnlicher Weise wurde auch das

1-Veratryl-6-oxy-7-methoxy-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin-chlorhydrat hergestellt.

Ausbeute 90%. Fp.: 264° C.

$C_{18}H_{22}O_4NCl$ (351,82). Ber. C 61,45 ; H 6,02 ; N 3,98. Gef. C 61,59 ; H 6,32 ; N 4,11 %.

Wir danken Frl. ILONA BATTA für die Ausführung der Mikroanalysen und Laboranten JÁNOS ROHÁLY für die wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Versuche.

ZUSAMMENFASSUNG

Zum Studium des Zusammenhanges zwischen chemischer Struktur und pharmakologischer Wirkung wurden solche Analoga des Salsolins hergestellt, die statt der in Stellung 1 befindlichen Methyl- und der in Stellung 7 befindlichen Methoxylgruppe andere Substituenten enthalten. Die als Ausgangssubstanz dienenden 3-Oxy-4-alkoxybenzaldehyde, die aus Protocatechualdehyd durch partielle Alkylierung entstanden, wurden mittels Nitromethan in die entsprechenden ω-Nitrostyrole überführt. Die Reduktion dieser Verbindungen ergab mit guter Ausbeute die entsprechenden β-Phenylalkylamine, aus denen nach PICTET—SPENGLER die verschiedenen 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinderivate hergestellt wurden. Es wurde festgestellt, daß bei der PICTET-SPENGLER Reaktion bezüglich der Reaktionsfähigkeit der Aldehydkomponente ein Unterschied besteht, je nachdem, ob es sich um einen Ringschluß in einer Operation handelt, oder um eine solche, die aus einer vorher dargestellten SCHIFF-Base ausgeht.

LITERATUR

1. A. ORECHOFF und N. PROSKURNINA: Ber. **66**, 841 (1933); **67**, 878 (1934).
2. A. ORECHOFF und N. PROSKURNINA: Bull. soc. chim. France (5) **4**, 1265 (1937).
3. E. SPÄTH, A. ORECHOFF und F. KUFFNER: Ber. **67**, 1214 (1934).
4. Ö. KOVÁCS und G. FODOR: Ber. **84**, 795 (1951).
5. A. PICTET und Th. SPENGLER: Ber. **44**, 2030 (1911).
6. D. BEKE und Cs. SZÁNTAY: Magyar Kém. Foly. **60**, 346 (1954) (Vorläufige Mitteilung).
7. D. BEKE und Cs. SZÁNTAY: Acta Chim. Hung. **12**, 275 (1957).
8. J. BERTRAN: DRP 63007; Frdl. **3**, 895.
9. R. SOMMER: DRP 122851; C. **1901**, II. 517.
10. H. MEYER: Monatsh. **24**, 837 (1903).
11. H. PAULY, K. SCHÜBEL und K. LOCKEMANN: Ann. **385**, 294 (1911).
12. BIOS Final report No. **1774**, 17.
13. D. BEKE und Cs. SZÁNTAY: Acta Chim. Hung. **12**, 283 (1957).
14. K. E. HAMLIN und F. E. FISCHER: J. Am. Chem. Soc. **75**, 5119 (1953).
15. J. WEILARD, E. TASHJIAN und M. TISCHLER: J. Am. Chem. Soc. **69**, 2070 (1947).
16. Merck and Co.: Amer. Patent. 2477158 (1949).
17. C. SCHÖPF und W. SALZER: Ann. **544**, 1 (1940).
18. W. M. WHALEY und T. H. GOVINDACHARI: Org. Reactions **6**, 151.

SYNTHESIS OF ANALOGUES OF SALSOLINE

D. BEKE and CS. SZÁNTAY
(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received June 25, 1956

Summary

With the aim to examine the correlation of chemical structure with pharmaceutical action, analogues of salsoline with substituents in position 1 other than methyl and in position 7 other than methoxyl groups were prepared.

3-Oxy-4-alkoxy benzaldehydes served as initial substances produced by partial alkylation of protocatechuic aldehyde. Treatment with nitromethane afforded the corresponding ω-nitrostyrenes and reduction by amalgamated zinc dust of the latters gave the appropriate β-phenylethyl amines in fair yields. Of these latter, various derivatives of 1, 2, 3, 4-tetrahydro isoquinoline were prepared by the PICTET—SPENGLER method. It was found that at the PICTET—SPENGLER reaction the reactivity of the aldehydic component is different when ring closure is effected in one operation and when, respectively, it is carried out through a SCHIFF base previously prepared.

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ САЛЬСОЛИНА

Д. БЕКЕ и Ч. САНТАИ
(Кафедра органической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 25 июня 1956 г.

Резюме

В целях выяснения связи между химическим строением и фармакологическим действием, авторы синтетизировали аналоги сальсолина, которые вместо метиловой группи в положении 1 и метоксильной группы в положении 7 содержат иные заместители. Применявшиеся в качестве исходного вещества 3-окси-4-алкоксибензальдегиды, которые получены частичным алкилированием протокатехового альдегида, авторы превратили с помощью нитрометана в соответствующие ω-нитростиролы. Восстановление последних цинковой амальгамой привело с хорошим выходом к соответствующим β-фенилэтиламинам, из которых затем методом Пикте—Шпенглера были получены различные производные 1,2,3,4-тетра-гидроизохинолина. Установлено, что в реакции Пикте—Шпенглера необходимо делать различие в отношении реакционной способности альдегидного компонента согласно тому, идет-ли речь о замыкании кольца в одной ступени, или же через предварительно изготовленное основание Шиффа.

Dr. Dénes BEKE
Csaba SZÁNTAY
Budapest XI. Gellért tér 4.

SYNTHESEN AUS TETRAHYDROFURFURYLALKOHOL, I.

Á. Gerecs und M. Windholz

(Chemisch-Technologisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest)

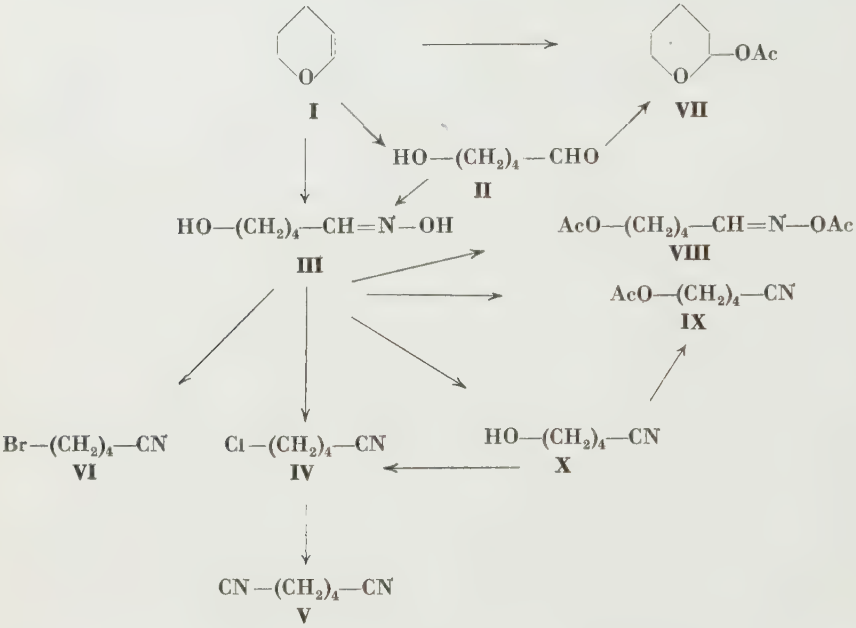
Eingegangen am 4. Juli 1956

Das Bestreben bezüglich der Verwendung von Furfurol und dadurch von Pentosen zu industriellen Zwecken, besonders zur Darstellung von Kunstfaser-Monomeren, ist allbekannt. Diesbezüglich ist neben der bekannten Reaktionsfolge Furfurol → Furan → Tetrahydrofuran → 1,4-Dichlorbutan → Adipinsäuredinitril die Möglichkeit, das aus Furfurol ohne Kohlenstoffverlust darstellbares 2.3-Dihydro-1,4-pyran als Ausgangsmaterial verwenden zu können, von besonderer Interesse. Dieser Gedanke gab uns Anregung zur Untersuchung neuer, von dem 2.3-Dihydro-1,4-pyran ausgehenden synthetischen Möglichkeiten.

Über die Darstellung von Kunstfaser-Monomeren aus Tetrahydrofurfurylalkohol, bzw. aus 2,3-Dihydro-1,4-pyran, haben bisher Hachihama, Shono und Sumitomo berichtet [1, 2] und die verschiedenartige Darstellungsweisen von ε-Aminocapronsäure beschrieben. Sie stellten in jedem Falle aus 2,3-Dihydro-1,4-pyran δ-Oxyvaleraldehyd her, aus dem sie das δ-Valerolacton oder durch Hydrierung in Anwesenheit von Ammoniak das 5-Amino-pentanol-1 synthetisierten. Aus diesen Intermediären gelangten die Verfasser in vier bzw. drei Stufen zu der ε-Aminocapronsäure. Übrigens wurde die oben erwähnte reduktive Aminierung des δ-Oxyvaleraldehyds mehrfach beschrieben [3, 4, 5]. Ebenso wurde auch die katalytische Hydrierung des δ-Oxyvaleraldehyds zwecks Darstellung von 1,5-Pentandiol bereits durchgeführt [6, 5]. Mit Salpetersäure wurde das δ-Oxyvaleraldehyd zu Glutarsäure [7], mit Luft aber zu δ-Valerolacton oxydiert [8].

Im Laufe unserer Untersuchungen haben wir das bisher noch nicht beschriebene δ-Oxyvaleraldoxim (III) dargestellt und als Ausgangsmaterial zu unseren weiteren Versuchen verwendet. Dieses Oxim stellten wir anfangs aus δ-Oxyvaleraldehyd (II) her. Später machten wir die Erfahrung, daß durch eine wässerige Hydroxylamin-chlorhydrat-Lösung von etwa pH 3, sich nicht nur aus dem Aldehyd in 30 Minuten zu 90% das Oxim bildet, sondern daß unter denselben Bedingungen das 2,3-Dihydro-1,4-pyran (I) eine spontane Hydrolyse erleidet und der so gebildete Aldehyd sich selbstverständlich in das Oxim umwandelt. Derart konnten wir aus dem Dihydropyran ohne Absonderung des δ-Oxyvaleraldehyds unmittelbar zu dem Oxim gelangen. Die Hydrolyse des Dihydropyrans und die darauffolgende Oximbildung wird durch die Hidroxylaminchlorhydrat-Konzentration im Gebiet 0,5n—1,5n nur wenig beeinflußt. Das Oxim schmilzt bei 91—92° und kristallisiert aus 20%iger Kochsalzlösung in schönen Nadeln.

Als wir zwecks Darstellung von δ-Acetoxyvaleraldoxim das δ-Oxyvaleraldehyd (**II**) einer Acetylierung mit Essigsäureanhydrid unterwarfen, entstand anstatt der erwarteten Verbindung das 2-Acetoxytetrahydropyran (**VII**), also dieselbe, unter 7 mm Hg Druck bei 67—70° siedende Verbindung, die Bremner und Jones mit Essigsäureanhydrid aus 2,3-Dihydro-1,4-pyran darstellten [9].



Sekiya und Oishi stellten aus Butyraldoxim mittels Formamid bei 135° Buttersäurenitril her [10]. In analoger Weise wurde von uns das δ-Oxivaleraldoxim (**III**) in das δ-Oxyvaleronitril (**X**) vom Sdp$_{11-12}$ = 115—120° umgewandelt. Dieselbe Verbindung erhielten schon Price und Mitarbeiter aus 4-Chlorbutan mittels Kaliumcyanid [11].

Aus dem δ-Oxyvaleraldoxim (**III**) stellten wir mit warmem Essigsäureanhydrid oder mit Acetylchlorid bei Zimmertemperatur das bisher noch nicht beschriebene δ-Acetoxyvaleronitril (**IX**) her, Sdp$_{11}$ = 115—117°. Das aus dem Oxim erhaltene δ-Oxyvaleronitril (**X**) gab mit Essigsäureanhydrid dieselbe Verbindung.

Als wir das δ-Oxyvaleraldoxim (**III**) mit mehr als zwei Mol Essigsäureanhydrid und Pyridin einer Acetylierung bei Zimmertemperatur unterwarfen, bildete sich neben δ-Acetoxy-valeronitril auch das δ-Acetoxy-valeraldoxim-acetat (**VIII**), eine bei 72—73° aus Äther gut kristallisierende Verbindung.

Behandelt man δ-Oxyvaleraldoxim (III) mit wasserabspaltenden bzw. den Austausch der Hydroxylgruppe gegen Halogen fördernden Substanzen — wie Phosphorhalogenide, Thionylchlorid usw. — so wird unmittelbar δ-Halogenvaleronitril erhalten. Derart wurde mittels Thionylchlorid das δ-Chlor-(IV) bzw. mit Phosphortribromid das δ-Bromvaleronitril (VI) hergestellt. Beide Verbindungen wurden schon auf andere Weise, uzw. aus 1,4-Dibrom-, 1,4-Dichlor- und 1,4-Chlor-brombutan mittels Kaliumcyanid synthetisiert. $Sdp_{11} = 90-92°$ für das Chlornitril und $Sdp_{11} = 106°$ für das Bromnitril sind in Einklang mit den Literaturangaben.

Vom δ-Chlorvaleronitril (IV) gelangten wir mittels Kaliumcyanid in Tetrahydrofurfurylalkohol zu dem Adipinsäuredinitril vom $Sdp_{10} = 145-147°$. Diese Werte stimmen mit dem Siedepunkt des aus 1,4-Dihalogenbutan oder aus Adipinsäurediamid dargestellten Dinitrils überein [17, 18].

Beschreibung der Versuche

2-Acetoxytetrahydropyran (VII) aus δ-Oxyvaleraldehyd (II)

5 g δ-Oxyvaleraldehyd (0,05 Mol) wurden in 5 ml Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 7,5 g Essigsäureanhydrid (0,075 Mol) versetzt. Es trat ein mildes Erwärmen ein. Nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch unter 7—8 mm Hg Druck destilliert. Bei 60—70° erhielt man 5,0 g rohes 2-Acetoxytetrahydropyran (Ausbeute 71%). Bei der zweiten Destillation wurde die Hauptfraktion bei 67—70° abgetrennt.

Verseifungszahl ber. 390 ; gef. 402, 381.

2-Acetoxytetrahydropyran (VII) aus Dihydropyran (I) (9)

5 g Dihydropyran (0,06 Mol) wurden mit 5 g Essigsäure (0,08 Mol) versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Die homogene Lösung, die sich allmählich braun gefärbte, wurde im Vakuum destilliert. Unter 7 mm Hg Druck bei 63—70° destillierten 3,88 g rohes 2-Acetoxydihydropyran ab. Bei der zweiten Destillation wurde die Hauptfraktion bei 67—70° abgetrennt.

Verseifungszahl ber. 390 ; gef. 386, 397.

δ-Oxyvaleraldoxim (III) aus δ-Oxyvaleraldehyd (II)

22 g Hydroxylaminchlorhydrat (0,32 Mol) wurden in 20 ml Wasser gelöst, mit einer aus 6,25 g Natrium (0,27 Atom) und 110 ml Methanol dargestellten Lösung und danach mit 25,20 g δ-Oxyvaleraldehyd versetzt, worauf sich das Reaktionsgemisch gelind erwärmte. Dann wurde dasselbe eine Stunde lang auf 50—55° erhitzt. Nach Abkühlen wurde vom Kochsalz abfiltriert und das Lösungsmittel von der Mutterlauge abdestilliert. Der Rückstand wog 34 g. Zur Entfernung des noch anwesenden Kochsalzes wurde derselbe mit 250 und dann mit 50 ml Chloroform gekocht, filtriert und die erhaltene Lösung auf etwa 180 ml eingeengt, worauf sich 25 g rohes Oxim kristallinisch abschied (Ausbeute 88,5%). Schmp. 78—81°.

δ-Oxyvaleraldoxim (III) aus Dihydropyran (I)

Zu 200 ml 1,5n wässerige Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung (0,3 Mol) von pH 2,5—3,0 wurden unter Rühren bei Zimmertemperatur 20 g Dihydropyran (0,24 Mol) in ungef. 20 Minuten zugetropft, worauf eine Temperaturerhöhung bis etwa 30° eintrat. Nach Beendigung des Zutropfens entstand in kurzem eine klare Lösung, die 20—30 Minuten hindurch stehen gelassen wurde, sodann mit der auf den Chlorgehalt des Hydroxylaminchlorhydrats berechneten Menge Natriumbikarbonat neutralisiert, mit 40 g Kochsalz versetzt und nach Auflösung des letzteren in 6—8 Portionen mit insgesamt etwa 160 ml iso-Amylalkohol ausgeschüttelt. Die Isoamylalkoholische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Filtrieren das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert. Der kristalline Rückstand wog 24,70 g. Aus 50 ml 20%iger Kochsalzlösung umkristallisiert wurden 20,43 g δ-Oxyvaleraldoxim erhalten (Ausbeute 73,5%), welches bei 84—87° schmolz und 4,6% NaCl enthielt. Dieses Produkt konnte für weitere Umwandlungen meistens schon verwendet werden. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus 20%iger Kochsalzlösung wurde das Oxim mit einem Schmp. von 89—92° und mit einem Kochsalzgehalt von 4,2% erhalten.

$C_5H_{11}O_2N$ (117,16). Ber. N mit 4,2% NaCl-Gehalt 11,46%. Gef. N (Kjeldahl) 11,26% ; 11,30%.

δ-Oxyvaleronitril (X) aus δ-Oxyvaleraldoxim (III)

4,7 g δ-Oxyvaleraldoxim (4,2% NaCl ; 0,04 Mol) wurden auf 130—135° erhitzt, und bei dieser Temperatur tropfenweise mit 3,6 g Formamid (0,08 Mol) versetzt, wobei anfangs eine heftige Reaktion stattfand. Das Reaktionsgemisch wurde 1½ Stunden lang auf 130—135° erhitzt, dann abgekühlt und 8-mal mit je 10 ml Benzol ausgeschüttelt. Aus den vereinigten benzolischen Lösungen wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand unter 12 mm Hg Druck destilliert. Derart wurden bei 105—115° 1,95 g δ-Oxyvaleronitril erhalten (Ausbeute 51,5%). Bei der zweiten Destillation wurde die Hauptfraktion bei 115—120° abgetrennt.

Ber. N 14,13. Gef. N (Kjeldahl) 14,03 ; 13,85%.

δ-Acetoxyvaleronitril (IX) aus δ-Oxyvaleronitril (X)

1,85 g δ-Oxyvaleronitril (0,019 Mol) wurden mit 4 g Essigsäureanhydrid (0,039 Mol. versetzt und eine Stunde lang in einem auf 150° erhitzten Ölbad im gelinden Sieden gehalten) Gegen Ende der Reaktion färbte sich die Lösung schwach gelb. Dieselbe wurde dann unter 11 mm Hg Druck destilliert. Bei 115—117° wurden 2,03 g δ-Acetoxyvaleronitril abgetrennt (Ausbeute 79%).

$C_7H_{11}O_2N$ (141, 18) Ber. N 9,92. Gef. N (Kjeldahl) 10,28 ; 9,99%.

δ-Acetoxyvaleronitril (IX) aus δ-Oxyvaleraldoxim (III)

a) *Mittels Essigsäureanhydrids*

5 g δ-Oxyvaleraldoxim (4,2% NaCl ; 0,04 Mol) wurden mit 20 ml Essigsäureanhydrid versetzt und auf einem Ölbad eine Stunde lang unter Rückfluß erhitzt. Beim Zufügen des Essigsäureanhydrids erwärmte sich die Lösung gelinde, während bei 135° eine heftige Reaktion eintrat. Nach einstündigem Erhitzen wurde die hellorange gefärbte Lösung mit aktiver Kohle behandelt, filtriert und unter 8 mm Hg Druck destilliert. Bei 102—110° wurden 4,53 g rohes δ-Acetoxyvaleronitril erhalten (Ausbeute 78%). Bei der zweiten Destillation wurde die Hauptfraktion bei 106—112° abgetrennt.

Ber. N 9,92. Gef. N (Kjeldahl) 10,11 ; 10,03%.

b) *Mittels Acetylchlorids*

7,5 ml Acetylchlorid (0,10 Mol) wurden während 20 Minuten mit 5 g δ-Oxyvaleraldoxim (4,2% NaCl ; 0,04 Mol) versetzt, worauf eine heftige Salzsäureentwicklung, starke Erwärmung und eine allmählige aber intensive Dunkelfärbung des Reaktionsgemisches eintrat. Mit 2 ml Acetylchlorid wurde das im Halse des Kolbens anhaftendes Oxim nachgespült. Nach 15 Minuten Stehen wurde das Reaktionsgemisch einer Destillation bei 7—8 mm Hg unterworfen. Zwischen 100—115° destillierten 4,33 g δ-Acetoxyvaleronitril ab. Bei der zweiten Destillation wurde die Hauptfraktion bei 109—114° abgetrennt.

Ber. N 9,92. Gef. N (Kjeldahl) 10,13 ; 10,37%.

δ-Acetoxyvaleraldoximacetat (VIII) aus δ-Oxyvaleraldoxim (III)

Ein Gemisch von 3 ml abs. Pyridin und 6,72 g (0,07 Mol) Essigsäureanhydrid wurde mit 3,66 g δ-Oxyvaleraldoxim (4,2% NaCl ; 0,03 Mol) portionenweise versetzt. Es trat eine milde Erwärmung ein. Die Lösung wurde zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann filtriert und unter 7—8 mm Hg Druck destilliert. Nach Entfernen des überschüssigen

Essigsäurenanhydrids und Pyridins destillierten bei 120—124° 2,25 g einer Substanzen über, welches sich auf Grund des Stickstoffgehaltes als δ-Acetoxyvaleronitril erwies. Bei 143—150° destillierten 1,48 g eines dicken Öles über, das in der Vorlage kristallinisch erstarrte. Dasselbe wurde mit wenig Äther verrührt, in Eis gekühlt und abgesaugt. 0,55 g δ-Acetoxyvaleraldoximacetat wurden als weiße kristalline Substanz erhalten. Schmp. 72—73°.

$C_9H_{15}O_4N$ (201,22) Ber. N 6,96. Gef. N (Kjeldahl) 7,03%.

δ-Chlorvaleronitril (IV) aus δ-Oxyvaleraldoxim (III)

15 g δ-Oxyvaleraldoxim (4,2% NaCl; 0,12 Mol) wurden in 15 ml Benzol suspendiert und unter Eiskühlung mit 35,8 g Thionylchlorid (0,30 Mol) tropfenweise versetzt, worauf heftige Gasentwicklung eintrat. Das Gemisch wurde eine Stunde lang auf 80—85° erwärmt, währenddessen sich das Oxim unter Dunkelfärbung des Gemisches löste. Nach Beeindigung des Erwärmens wurde der Überschuß an Thionylchlorid und das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert und der Rückstand in etwa 30 ml Benzol gelöst. Mit gleichem Volum von 20%iger Kochsalzlösung wurde die benzolische Lösung gewaschen, hernach mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillierten des Lösungsmittels wurde unter 11 m Hg Druck destilliert und bei 90—92° 11,63 g δ-Chlorvaleronitril (Ausbeute 81,0%) erhalten.

Ber. N 11,91; Cl 30,17. Gef. N (Kjeldahl) 11,60; Cl 30,06%.

δ-Chlorvaleronitril (IV) aus δ-Oxyvaleronitril (X)

2 g δ-Oxyvaleronitril (0,02 Mol) wurden mit 2,40 g Thionylchlorid (0,02 Mol) derart in Reaktion gebracht, wie es im vorangehendem Versuch beschrieben wurde. Unter 11 mm Hg Druck destillierten bei 90—92° 1,45 g rohes δ-Chlorvaleronitril über (Ausbeute 61,5%).

Ber. N 11,91; Cl 30,17. Gef. N (Kjeldahl) 12,07; Cl 27,08%.

Der Chlorgehalt der Substanz konnte auch durch wiederholte Destillation nicht erhöht werden. Es ist möglich, daß das mit Formamid dargestellte δ-Oxyvaleronitril δ-Formyloxyvaleronitril enthielt, wodurch der Stickstoffgehalt der Substanz weniger, der Chlorgehalt aber mehr beeinflußt wurde.

δ-Bromvaleronitril (VI) aus δ-Oxyvaleraldoxim (III)

5 g δ-Oxyvaleraldoxim (4,2% NaCl; 0,04 Mol) wurden in 10 ml Benzol suspendiert, dann auf 55° erwärmt und mit etwa ein Viertel einer aus 12,8 g Phosphortribromid (0,047 Mol) und 5 ml Benzol dargestellten Lösung unter Rühren tropfenweise versetzt. Anfangs trat eine heftige Reaktion ein. Dann wurde das Ölbad auf 80° erhitzt und unter starkem Rühren der Rest der Phosphortribromid Lösung während etwa 30 Minuten zugefügt. Das Reaktionsgemisch bildete von Anfang an zwei Phasen. Die untere Phase war erst dünnflüssig, wurde aber später hochviskos. Nachdem etwa die Hälfte der Phosphortribromidlösung zugefügt war, trat heftige Bromwasserstoff Entwicklung ein, die am Ende einsetzte. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit 20 g Eis versetzt, 4,5 g Kochsalz zugefügt, die Benzolphase abgetrennt und die wässerige Lösung mit 15 ml Benzol ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten benzolischen Lösung und entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand unter 11 mm Hg Druck destilliert. Bei 106° wurden 1,95 g δ-Bromvaleronitril erhalten (Ausbeute 29%). Zur Analyse wurde die Substanz nochmals destilliert.

Ber. N 8,65; Br 49,30. Gef. N (Kjeldahl) 8,70; Br 47,99%.

Adipinsäuredinitril (V) aus δ-Chlorvaleronitril (IV)

3,33 g fein gepulvertes Kaliumcyanid (0,05 Mol) wurden in 50 ml Tetrahydrofurfurylalkohol suspendiert und mit 5 g δ-Chlorvaleronitril (0,04 Mol) versetzt. Unter starkem Rühren wurde das Reaktionsgemisch 4 Stunden lang in einem Ölbad erhitzt, dessen Temperatur bei 120—125° gehalten wurde. Nach dem Abkühlen wurde das Calciumchlorid abgesaugt, mit Tetrahydrofurfurylalkohol nachgespült und die Lösung unter 11 mm Hg Druck destilliert. Nach Entfernen des Lösungsmittels destillierten bei 135—149° 3,63 g rohes Adipinsäuredinitril ab (Ausbeute 78,5%). Bei der zweiten Destillation wurde die Hauptfraktion bei 145—147° abgetrennt.

Ber. N 25,90. Gef. N (Kjeldahl) 25,33; 25,32%.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser untersuchten neue synthetische Möglichkeiten zur Darstellung von Kunstfasermonomeren aus Tetrahydrofurfurylalkohol bzw. aus 2,3-Dihydro-1,4-pyran. Aus letzterem haben sie das δ-Oxyvaleraldoxim, ferner 2,3-Dihydro-1,4-pyran-, δ-Oxyvaleraldoxim-, Valeriansäurenitril-Abkömmlinge und das Adipinsäuredinitril dargestellt.

LITERATUR

1. Hiroshi Sumitomo, Yoshikazu Hachihama : Chem. High Polymers (Japan) **8**, 332 (1951) ; C. A. **48**, 593 (1954).
2. Yoshikazu Hachihama, Toshiyuki Shono, Hiroshi Sumitomo : Technol. Repts. Osaka Univ. **2**, 271 (1952) ; C. A. **48**, 5088 (1954).
3. G. F. Woods, H. Sanders : J. Am. Chem. Soc. **68**, 2111 (1946).
4. I. Scriabine : Bull. soc. chim. France **1947**, 454, Fr. Pat. 898936 ; C. A. **47**, 11230 (1953).
5. F. Codignola, M. Piacenza : Ital. Pat. 439947 ; C. A. **44**, 5915 (1950).
6. I. G. M. Bremner et al. : Brit. Pat. 57 6087 ; C. A. **42**, 589 (1948).
7. I. G. M. Bremner et al. : U. S. Pat. 23899 50 ; C. A. **40**, 1539 (1946).
8. I. G. M. Bremner et al. : U. S. Pat. 2429799 ; C. A. **42**, 923 (1948).
9. I. G. M. Bremner, D. G. Jones: Brit. Pat. 606764 ; C. A. **43**, 1443 (1949).
10. Minoru Sekiya, Kimoko Oishi: Pharm. Soc. Japan **73**, 1243 (1953).
11. C. C. Price, G. A. Cypher, I. V. Krishnamurti : J. Am. Chem. Soc. **74**, 2987 (1952).
12. H. Normant, G. Voreux : Compt. rend. **231**, 703 (1950).
13. N. I. Leonard, Wm. C. Wildman : J. Am. Chem. Soc. **71**, 3100 (1949).
14. A. O. Rogers: U. S. Pat. 2415261 ; C. A. **41**, 3119 (1947).
15. N. I. Leonard, Wm. V. Ruyle : J. Am. Chem. Soc. **71**, 3094 (1949).
16. E. C. Horning, M. G. Horning : E. I. Platt, J. Am. Chem. Soc. **69**, 2929 (1947).
17. E. I. Du Pont de Nemours : Brit Pat. 568503 ; C. A. **41**, 4511 (1947).
18. V. M. Zoroastrova et al. : Bull. acad. sci. USSR. Classe sci. Chim. **1945**, 120.

SYNTHESES STARTING FROM TETRAHYDROFURFURYL ALCOHOL, I.

Á. GERECS and M. WINDHOLZ

(Institute of Chemical Technology, L. Eötvös University, Budapest)

Received July 4, 1956

Summary

New possibilities of producing monomers for synthetic fibres from tetrahydrofurfuryl alcohol and 2,3-dihydro-1,4-pyran were studied, respectively. The latter compound served as a starting substance in preparing δ-oxyvaleraldoxime, derivatives of 2,3-dihydro-1,4-pyran, of δ-oxyvaleraldoxime, of valeric nitrile and adipic dinitrile.

СИНТЕЗЫ ИЗ ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛНОГО СПИРТА, I.

А. ГЕРЕЧ и М. ВИНДХОЛЬЦ

(Институт химической технологии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт)

Поступило : 4. июня 1956 г.

Резюме

Авторы изучали возможности новых синтезов, при помощи которых из тетрагидрофурилового спирта, собственно из 2,3-дигидро-1,4-пирана можно получить мономеры искусственного волокна. Из указанных выше исходных веществ удалось получить δ-оксивалеральдоксим, 2,3-дигидро-1,4-пиран, δ-оксивалеральдоксим, нитрилевые производные валериановой кислоты и нитриль адипиновой кислоты.

Prof. Dr. Árpád Gerecs
Márta Windholz
} Budapest VIII., Múzeum körút 6.

CONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY, IV.

CALCULATION OF A CONTINUOUS CHROMATOGRAPHIC COLUMN FOR THE SEPARATION OF BINARY MIXTURES

P. **Benedek**, L. **Szepesy** and I. **Szépe**

(Research Institute for Mineral Oil and Natural Gas, Veszprém)

Received August 2, 1956*

Only very few papers have been published so far in connection with the physical chemistry of continuous gas chromatography and chromatographic column calculations. According to literature data [1], the calculation has to be carried out in a way similar to the method applied to fractional distillation of multicomponent liquid mixtures. Results of such calculations have been published. nothing however has been disclosed covering the calculation method. In the papers presented, engineering design was hardly taken up. Again, no particulars were given as regards the questions arising in connection with design in the discussions either [2]. The papers published do not deal with the determination of carbon velocity, which is, however, one of the most important items in design.

On the basis of literature data, it can be concluded, that no definite method has been developed yet for the calculation of continuous gas chromatographic columns.

The present paper deals with the chromatographic resolution of a gaseous mixture containing two components to be adsorbed (see Part I of this series, Variation 2). Similar calculations were made by **Stein** and **Esayan** [3, 4], respectively. The calculation methods disclosed are however only formal. since the carbon velocity is not represented in the material balance equations used by them. Both the reflux ratio and reboiling ratio are employed in their calculations, but no correlation among these factors and the carbon velocity is established. For this reason, they do not arrive at the conception of minimum carbon velocity, used by us. Their calculation method holds good only in the case of constant molal overflow, and the variation of the activated carbon capacity with gas composition and temperature is not taken into account.

In Part I of this series, attention was called to the analogy between the processes taking place in continuous chromatographic column and the packed distillation column. Dimensioning of the rectification section of the chromatographic column thus involves the determination of the number of theoretica

---

* Presented November 22, 1957 by G. **Schay**.

plates and of the height equivalent to a theoretical plate (HETP). To characterize the separation, the minimum reflux ratio, as well as minimum number of plate at total reflux may also be given with continuous gas chromatography. An important deviation from current distillation calculation methods [5] arises from the fact, that the assumption of constant molal overflow, which would considerably simplify the calculation, cannot be made, since the gas adsorption capacity of activated carbon is a function of both the gas composition and the temperature.

Our calculation method developed for the rectification section is based on the application of both the material balance equations and the mixture adsorption correlations given in Part III of this series. To express adsorption equilibrium, the separation factor a is used, *viz.*:

$$a = \frac{x_b\, y_a}{y_b\, x_a} = \frac{(1-x)\, y}{(1-y)\, x}. \tag{1}$$

For quantitative description of mixture adsorption, equation (9) deduced in Part III may be employed. According to this, the total quantity adsorbed from the mixture will be

$$N = N_a + N_b = \frac{N_b^0}{1 + (\beta - 1)\, x}. \tag{2}$$

Calculation of the number of theoretical plates

Figure 1 shows the material balance of the chromatographic column under stationary conditions.

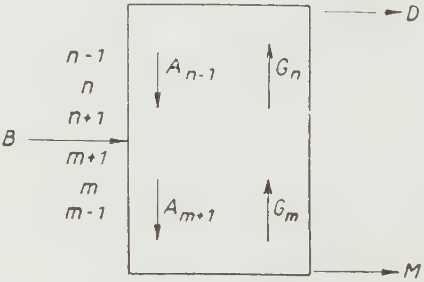


Fig. 1. Material balance of chromatographic column

Material balance for the total column

$$B = D + M. \tag{3}$$

Hence the specific material balance for the lighter component

$$B\, y_B = D\, y_D + M\, y_M. \tag{4}$$

Since the total quantity of the adsorbed gas emerges in the desorber, $y_M = x_M$, *i. e.* the composition of the gas adsorbed on the activated carbon entering the desorber, (x_M), is the same as that of the bottom product. As part of the gas leaving the top plate is withdrawn as top product, while part of it is completely adsorbed on the fresh carbon and reaches the upper section as a reflux, $y_D = x_D$, which means that the composition of the top product (y_D) is the same as that of the reflux (x_D).

a) The material balance above the feed point, *i. e.* for the upper section will be as follows:

$$G_n = A_{n-1} + D\,. \tag{5}$$

Activated carbon being saturated under these conditions A_{n-1} may be expressed as the product of carbon mass velocity and of the capacity (mole/kg) of specific mixture adsorption, so that

$$A_{n-1} = W \cdot N_{n-1}\,. \tag{6}$$

Hence the material balance

$$G_n = W N_{n-1} + D \tag{7}$$

and for the lighter component

$$G_n y_n = W N_{n-1} x_{n-1} + D x_D\,. \tag{8}$$

Combining (7) and (8) to express y_n, we have

$$y_n = \frac{W N_{n-1}}{W N_{n-1} + D} x_{n-1} + \frac{D}{W N_{n-1} + D} x_D\,. \tag{9}$$

Equation (9) represents the equation of the operating line of the upper section.

b) Similarly, for the section below the feed, *i. e.* for the lower section, we have

$$y_m = \frac{W N_{m+1}}{W N_{m+1} - M} x_{m+1} - \frac{M}{W N_{m+1} - M} x_M\,. \tag{10}$$

Equation (10) represents the equation of the operating line for the lower section.

If the assumption of constant molal overflow may be made, *i. e.* $N_{n-1} = N_n =$ const.; $N_{m+1} = N_m =$ const., the number of theoretical plates necessary for the required separation can be determined by the McCabe—Thiele graphical method, on the basis of equations (9) and (10).

There is, however, no constant molal overflow in the continuous gas chromatographic column. The total adsorbed gas quantity as per equation (2) depends on the composition of the adsorbed phase and is thus changed along the column (Figure 5 of Part III). This means that the operating line defined by equations (9) and (10) cannot represent a straight line. It is convenient to transform the above equations of the operating lines as follows.

a) For the calculation of the upper section, the substitution in equation (9) of the value of N taken from the correlation (2), will give upon reduction

$$y_n = \frac{\left[\frac{W N_b^0}{D} + (\beta - 1)\, x_D\right] x_{n-1} + x_D}{(\beta - 1)\, x_{n-1} + \frac{W N_b^0}{D} + 1}\,. \tag{11}$$

To reduce equation (11), the following symbol is introduced :

$$R_f^0 = \frac{W N_b^0}{D}\,. \tag{12}$$

The modified equation will be :

$$y_n = \frac{[R_f^0 + (\beta - 1)\, x_D]\, x_{n-1} + x_D}{(\beta - 1)\, x_{n-1} + R_f^0 + 1}\,. \tag{13}$$

This is the equation of a hyperbola, which is concave from below, intersects the diagonal of the equilibrium diagram at the point where $y = x = x_D$, and its asymptote is the straight line

$$x = \frac{R_f^0 + 1}{\beta - 1}$$

parallel to the axis of ordinates.

The definition of the reflux ratio above the feed point is similar to the definition used with distillation calculations, *viz.* the ratio of moles returned and withdrawn as product in unit time :

$$R_f = \frac{A}{D} = \frac{W N}{D}\,. \tag{14}$$

Taking equation (2) into account, we get the undernoted correlation between the reflux ratio R_f and R_f^0

$$R_f = \frac{R_f^0}{1 + (\beta - 1)\, x}\,. \tag{15}$$

Since the adsorbed quantity WN changes from plate to plate, R_f is not constant. R_f^0 being constant under isothermal and isobaric conditions as per definition, R_f is only a function of the composition, x.

b) Equation (10) is modified for the lower section below the feed point as under. Substituting the value of N taken from equation (2), we have

$$y_m = \frac{\left[\frac{WN_b^0}{M} - (\beta - 1)\,x_M\right] x_{m+1} - x_M}{-(\beta - 1)\,x_{m+1} + \frac{WN_b^0}{M} - 1} \tag{16}$$

Similar to the upper section calculation, a new symbol is introduced

$$R_a^0 = \frac{WN_b^0}{M} \tag{17}$$

Substituting this in equation (16)

$$y_m = \frac{[R_a^0 - (\beta - 1)\,x_M]\,x_{m+1} - x_M}{-(\beta - 1)\,x_{m+1} + R_a^0 - 1} \tag{18}$$

Equation (18) represents a hyperbola, concave from below, which intersects the diagonale of the equilibrium diagram in the point $y = x = x_M$, and the asymptote of which is the straight line

$$x = \frac{R_a^0 - 1}{\beta - 1}$$

In distillation calculations, the reflux ratio of the section below the feed point is defined corresponding to the "reboiling ratio" used in the stripping section, *viz.* as the ratio of the moles recycled into the column and those withdrawn as product

$$R_a = \frac{G}{M} = \frac{A - M}{M} = \frac{WN - M}{M} \tag{19}$$

The R_a reflux ratio also changes here from plate-to-plate, while the value of R_a^0 remains constant, like the value of R_f^0. The undernoted correlation holds good between R_a and R_a^0

$$R_a = \frac{R_a^0}{1 + (\beta - 1)\,x} - 1 \tag{20}$$

The determination of the theoretical number of plates necessary for the required separation can easily be carried out by the graphical method of McCabe—Thiele. On the basis of equations (13) and (18), the operating lines of the upper and lower sections are plotted in the equilibrium diagram, in accordance with the reflux ratio chosen. The composition of the gas leaving the top plate is the same as that of the top product. Hence

$$y_1 = y_D = x_D$$

To construct the steps of the upper section, it has been started from the point x_D of the diagonale of the equilibrium diagram. As from the intersection of the operating lines, the lower operating line is utilised for the construction of further steps. To determine the number of plates of the lower section, one may also start from below, beginning at the composition $x_M = y_M$, and thus proceed up to the intersection with the upper operating line, *i. e.* up to the plate where the composition of the rising gas is the same as that of the feed gas.

The number of theoretical plates can, of course, be also determined by plate-to-plate calculation.

The composition of the gas leaving the top plate is identical with that of the top product ($y_1 = y_D$). The composition of the material to be adsorbed leaving the first plate may be calculated from the equation of the equilibrium curve, on the basis of correlation (1), or may be taken from the equilibrium curve plotted from measurement data. The composition of the gas arriving from the second plate and reaching the first plate, y_2, can be calculated, using equation (13). The calculation can thus be carried out, up to the plate corresponding to the feed.

Beginning at the feed point, calculation is carried out on the basis of the equation of the operating line in the lower section, proceeding as long as the required bottom product purity is reached. Lower section calculation may also be effected from below, commencing at the concentration of the bottom product. In this case, not y_m, but x_{m+1} must be expressed from equation (10), in order to obtain a formula suitable for direct calculation.

Adequate accuracy is generally obtained for design purposes, if the determination of the theoretical number of plates is carried out employing straight operating lines, under the assumption of constant molal overflow. In this case the operating lines are plotted on the basis of equations (9) and (10), *i. e.* in this method the variation of adsorbed quantities along the column are not taken into account, but the average mixture adsorption capacity is considered to be constant for calculation purposes :

$$N_{n-1} = N_{m+1} = \frac{N_a^0 + N_b^0}{2} .$$

The graphic comparison of the two calculation methods is shown in Fig. 2. As illustrated by Fig. 2, the straight operating line thus constructed runs in the section above the feed point below the operating line plotted by the accurate method, while it runs above the latter in the section below the feed point. Due to the above, in the upper section fewer steps are obtained, using the straight operating line in the graphic method, while more steps result in the lower section. These deviations are, however, approximately compensated. The number of theoretical plates necessary for the required separation are given by the sum of the numbers of plates calculated in the upper and lower sections. The actual height of the column can be established on the basis of the height equivalent to a theoretical plate (HETP), which must be experimentally measured.

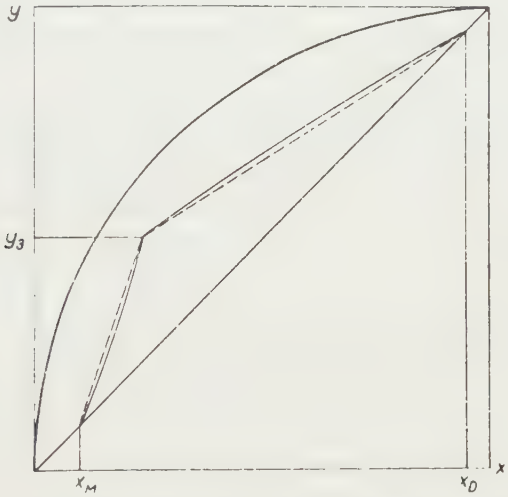


Fig. 2. Illustration of curved operating lines ; with accurate method ; with approximation method

The above disclosed graphic methods may also be used in the case when α varies with the composition. If equation $\frac{N_a}{N_a^0} + \frac{N_b}{N_b^0} = 1$ does not hold good, the value of N must be determined on the basis of the partial isotherms, instead of correlation (2).

Choice of the carbon velocity

The concepts of the minimum number of plates and of the minimum reflux ratio are also suitable for the characterization of the separation in continuous gas chromatography.

By increasing the reflux ratio, the operating lines continuously approach the diagonale of the equilibrium diagram, and the required purities of top and bottom products are therefore reached on fewer steps. At total reflux, R_f and R_f^0, as well as R_a and R_a^0 are infinite, thus from equations (13) and (18) $y = x$, *i. e.* the operating lines coincide with the diagonale of the equilibrium diagram. The minimum number of plates may be determined graphically, from the equilibrium diagram, or by means of the FENSKE—UNDERWOOD equation applied to distillation calculations.

Decreasing the reflux ratio, the operating lines approach the equilibrium curve more and more, and therefore more plates are necessary to reach the required top and bottom product purities. The limit of the reflux ratio decrease is reached, when the intersection point of the operating lines falls into the equilibrium curve. In this case both in the upper and in the lower sections an infinite number of plates are necessary for the separation required.

In the continuous gas chromatographic process in question the gas is introduced at a theoretical plate, where the gas composition is the same as that of the feed gas. The intersection of the operating lines falls at any carbon velocities, in the straight line $y = y_B$, which is parallel to the x axis. The coordinate x_B of the intersection point of the equilibrium curve and the straight line in question may be taken from the equilibrium curve, or calculated on the basis of correlation (1).

To determine the minimum reflux ratio, the values of the coordinates y_B and x_B must be substituted in equations (13) and (18), respectively. With a view to the upper section, we have from equation (13)

$$R_{f\,\min}^0 = \frac{x_D - y_B}{y_B - x_B}\,[1 + (\beta - 1)\,x_B] \tag{21}$$

and on the basis of equation (14) for the top plate

$$R_{f\,\min} = \frac{x_D - y_B}{y_B - x_B} \cdot \frac{1 + (\beta - 1)\,x_B}{1 + (\beta - 1)\,x_D}\,. \tag{22}$$

Similarly, equation (18) applied to the lower section will give

$$R_{a\,\min}^0 = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B}\,[1 + (\beta - 1)\,x_B]\,. \tag{23}$$

From equation (20), at the bottom plate

$$R_{a\,\min} = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} \cdot \frac{1 + (\beta - 1)\,x_B}{1 + (\beta - 1)\,x_M} - 1\,. \tag{24}$$

Knowing the minimum reflux ratio, the minimum carbon velocity required for the separation can be determined. In the upper section we have from equations (12) and (21) :

$$W_{f\,\min} = \frac{x_D - y_B}{y_B - x_B}\,\frac{D}{N_b^0}\,[1 + (\beta - 1)\,x_B]\,. \tag{25}$$

In the lower section from equations (17) and (23)

$$W_{a\,\mathrm{min}} = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} \cdot \frac{M}{N_b^0} \left[1 + (\beta - 1)\, x_B\right]. \tag{26}$$

The material balance for the total column covering the component of lesser adsorbability will be

$$(M + D)\, y_B = M x_M + D x_D \tag{27}$$

which gives upon rearrangement

$$M(y_B - x_M) = D(x_D - y_B).$$

On comparison of this equation with equations (25) and (26), it follows that

$$W_{a\,\mathrm{min}} = W_{f\,\mathrm{min}}\,. \tag{28}$$

Correlation (28) holds good only in the case of feeding in the gas phase. If feeding occurs in the adsorbed phase (see later), the equality is no longer valid.

In continuous gas chromatography, the choice of carbon velocity is of outstanding importance in view of the process economics involved. The higher the used carbon velocity, the greater the attrition losses as referred to the product, which represent an important cost factor of the process. It is therefore advisable to carry out the resolution at the smallest reflux ratio possible, *i. e.* using the minimum carbon velocity. Similar to distillation, the sharpness of separation is here also determined by two factors together, *viz.* the number of plates and the reflux ratio (carbon velocity) employed. If carbon velocity is reduced, the number of plates necessary for the required separation will accordingly increase. This means an increase in column height, involving only a slight augmentation in investment costs.

Calculation under non-isothermal conditions

In practice, the separation process on a continuous gas chromatography column, takes place under non-isothermal conditions. Adsorption being an exothermic process, the rise in temperature caused by the heat of adsorption cannot be neglected in the course of the calculations. The total adsorbed quantity and the composition of the adsorbed phase vary from plate to plate, and the differential heats of adsorption of the individual components are different. The heat of adsorption evolved changes along the column, and so does the temperature of the activated carbon. Due to the low heat conductivity of activated carbon, an adiabatic state is approached more and more, by increasing column diameter, so that the heat of adsorption is entirely engaged in raising the temperatures of the gas and carbon in the column.

The heat quantity employed for increasing the temperature of gas may be neglected in calculations, the heat capacity of gas being of smaller order than that of carbon.

Under adiabatic conditions, the operating lines cannot be constructed on the basis of equations (13) and (18), because the value of N_b^0 in equations (12) and (17) varies from plate to plate, and so does R_f^0 and R_a^0, in accordance with the temperatures prevailing.

1. The plate-to-plate calculation of the upper section can be carried out on the basis of equation (11) by means of an approximation method. Let the temperature of carbon entering the column be t°C. For the top plate, the temperature of t_1°C is assumed and on the basis of equation (2) the corresponding total adsorbed quantity of N calculated.

$$N = \frac{N_{bt_1}^0}{1 + (\beta - 1)\, x_D} \,. \tag{29}$$

With the knowledge of differential heats of adsorption, the heat quantity released by adsorption is calculated. For the component of lesser adsorbability

$$Q_a = N\, x_D\, \lambda_a \tag{30}$$

and for the component of higher adsorbability

$$Q_b = N\,(1 - x_D)\, \lambda_b \,. \tag{31}$$

Since under adiabatic conditions the heat of adsorption is entirely consumed with the raising of the temperature of carbon, the temperature increase of the latter will be

$$\Delta t = \frac{Q_a + Q_b}{C_p} \,. \tag{32}$$

If the assumed temperature of t_1 is not equal to the temperature of $t + \Delta t$, a further approximation calculation is carried out, as long as the assumed temperature, t_1 and the temperature of $t + \Delta t$ do not agree within the limit of 1—2° C. The value N_b^0 corresponding to the temperature t_1 is then substituted in equation (11), and y_2 calculated. From y_2, x_2 may be given, on the basis of the equilibrium correlation. The temperature of the second plate is determined by stepwise approximation according to the above, and the calculation is continued up to the feed composition.

2. The plate-to-plate calculation of the lower section can be carried out in a similar way, on the basis of equation (16), either from the feed composition downwards, or upwards, beginning at the bottom product composition.

It must be mentioned that the adiabatic calculation method is beyond the necessary accuracy for the dimensioning of the gas chromatographic column. On the other hand, due to heat losses which always occur, this is not a complete description of the actual process either. In practice, the resolution takes place under polytropic conditions. In this case, a temperature distribution determined by approximation is taken into account.

Notations

a = index of the component of lesser adsorbability
A = number of moles proceeding in the adsorbed phase (mole/hr.)
b = index of component of greater adsorbability
B = feeding rate (mole/hr.)
C_p = specific heat of activated carbon (kcal/kg°C)
D = mole number of top product (mole/hr.); number of moles of side product with multicomponent feed
G = number of moles proceeding in the gas phase (mole/hr.)
I = number of moles of inert gas (mole/hr.)
$m+1, m, m-1$ = notations of the plates in section below feed point
M = number of moles of bottom product (mole/hr.)
$n-1, n, n+1$ = notations of plates in section above feed point
N_a, N_b = adsorbed quantity from mixture (mole/kg carbon)
N_a^0, N_b^0 number of moles adsorbed from pure components at total pressure of mixture (mole/kg carbon)
N = total number of moles adsorbed from mixture (mole/kg)
P = total pressure (atm.)
p_t = sum of partial pressures of substances to be adsorbed (atm.)
R_a, R_f reflux ratio in the sections below and above feed point on bottom and top plates, respectively
R_a^0, R_f^0 = constants defined by equations (23) and (18)
Q = heat evolved in adsorption (kcal/hr.)
t = temperature (°C)
W = carbon velocity (kg/hr.)
x = mole fraction of component of lesser adsorbability in adsorbed phase
y mole fraction of component of lesser adsorbability in gas phase
α separation factor of component of lesser adsorbability, referred to component of greater adsorbability
β = ratio of quantities adsorbed from pure components: N_b^0/N_a^0
λ = differential heat of adsorption (kcal/mole)

0, 1, 2 = number of plates

SUMMARY

Continuous gas chromatography is a process based on counter-current phase exchange, similar to distillation rectification. The calculation method of the chromatographic column for the resolution of a binary gaseous mixture at constant temperatures and pressures has been developed on the basis of an analogy between this calculation method and that used at the rectification of binary liquid mixtures, with the important difference, that carbon velocity is also represented in the material balance equations. Another deviation from distillation calculations is caused by the fact, that the assumption of constant molal overflow does not hold good, since the quantity of the adsorbed phase is constantly changed with the composition.

The result of this is that the operating lines drawn in the equilibrium diagrams (similarly to the method of McCabe and Thiele) are not represented by straight lines.

Full particulars are given as regards :

1. the determination of carbon velocity, which is in close relation with the reflux ratio.

2. the accurate method suitable for the determination of the number of theoretical plates, taking into account the variation of the quantities in the adsorbed phase, and

3. an approximation method, which may be employed instead of method under 2.

Finally, the modification of the calculation method is given for processes taking place under non-isothermal conditions.

LITERATURE

1. C. Berg : Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. **42**, 665 (1946).
2. H. Kehde, R. G. Fairfield, J. C. Frank, L. W. Zahnstecher : Chem. Eng. Progr. **44**, 575 (1948).
3. S. S. Stein : The Design, Construction and Evaluation of a Continuous Pilot Plant Hypersorption Unit for the Vapor Phase Separation of Carbon Disulfide from Hydrogen Sulfide, Doctoral Dissertation, 1952, Univ. Microfilms, Publ. No. 4625.
4. M. Esayan : Revista de Chimie 7, 198 (1956).
5. Gy. Nyul : Lepárlás (Distillation). (Műszaki Könyvkiadó, Budapest) 1955 (in Hungarian).

KONTINUIERLICHE GASCHROMATOGRAPHIE. IV.

Berechnung einer kontinuierlich funktionierenden chromatographischen Kolonne zur Trennung binärer Gemische

P. BENEDEK, L. SZEPESY und I. SZÉPE
(Forschungsinstitut für Mineralöle und Erdgas, Veszprém)

Eingegangen am 2. August 1956

ZUSAMMENFASSUNG

Die kontinuierliche Gaschromatographie ist gleich der Rektifikation durch Destillieren eine auf Gegenstrom-Phasenaustausch beruhende Operation. Die Berechnung der Kolonne zur Trennung eines binären Gasgemisches bei konstanter Temperatur und konstantem Druck wurde analog der Berechnungsweise durchgeführt, die bei der Rektifikation von binären Flüssigkeitsgemischen angewandt wird, jedoch mit dem bedeutenden Unterschied, daß die Geschwindigkeit der Kohle auch in den Stoffbilanzen zum Ausdruck kommt. Ein anderer Unterschied gegenüber der, bei der Destillation üblichen Berechnung besteht darin, daß die Bedingung des konstanten molaren Stoffumlaufes nicht besteht, weil sich die Menge der adsorbierten Phase mit deren Zusammensetzung kontinuierlich ändert. Infolgedessen sind die in den Gleichgewichtsdiagrammen (ähnlich der Methode von McCabe und Thiele) dargestellten Arbeitslinien keine Geraden.

Verfasser beschäftigen sich eingehend :

1. mit der Bestimmung der Kohlengeschwindigkeit, die mit dem Rückflußverhältnis in engem Zusammenhang steht,

2. mit einer Methode, die zur Bestimmung der theoretisch erforderlichen Bodenzahl geeignet ist, und die Änderung der Menge der adsorbierten Phase berücksichtigt, und

3. mit einem statt 2. anwendbaren annähernden Berechnungsverfahren.

Schließlich werden die bei unter nicht isothermen Umständen verlaufenden Prozessen erforderlichen Modifikationen der Berechnungsmethode beschrieben.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ, IV.

Расчет хроматографирующей колонны постоянного действия для разделения двухкомпонентной смеси

П. БЕНЕДЕК, Л. СЕПЕШИ и И. СЕПЕ

(Венгерский Научно-исследовательский Институт нефти и природного газа, г. Веспрем.)

Поступило 2 августа 1956 г.

Резюме

Газовая хроматография непрерывного действия — подобно дестиляционной ректификации — является процессом, основывающимся на противоточном фазообмене. Расчет хроматографирующей колонны для разделения двухкомпонентной газовой смеси — при постоянной температуре и давлении — авторы разработали по аналогии метода расчета, применяемого при ректификации двухкомпонентных жидкостных смесей, с той существенной разницей, что в уравнениях движения веществ участвует и скорость угля. В отличие дестилляционных расчетов здесь условие постоянного молярного движения веществ отсутствует, так как количество адсорбированной фазы постоянно изменяется согласно составу. В результате этого получается, что врисованные в диаграмму равновесия (подобно методу МекКеб-а и Тиле) рабочие линии не являются прямыми.

В работе детально обсуждается следующее:

1. Определение скорости угля, которая тесно связана с соотношением рефлюкса.
2. Точный метод для определения числа теоретических тарелок, учитывающий изменение количества адсорбированной фазы, и
3. приблизительный метод расчета, применяемый вместо 2.

Наконец авторы приводят видоизменение расчета для процесса, происходящего в неизотермных условиях.

Dr. Pál Benedek
László Szepesy
István Szépe
Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

CONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY, V.

CALCULATION OF A THREE-PRODUCT GAS CHROMATOGRAPHIC COLUMN

P. BENEDEK, L. SZEPESY and I. SZÉPE

(Research Institute for Mineral Oil and Natural Gas, Veszprém)

Received August 2, 1956*

The calculation method of a continuous chromatographic column for the resolution of a gaseous mixture containing two substances to be adsorbed was disclosed in our previous paper. The separation of such gaseous mixtures as contain the two substances to be adsorbed in some carrier gas is, however, of greater importance in the technology of industrial gases. This problem arises on processing the end gas from the partial oxidation of methane, the synthesis gas playing the role of the carrier gas, whereas acetylene and carbon dioxide represent the two components to be produced separately, in a pure state. The same applies also to cracking gas. In the processing of cracking gases, the mixture of hydrogen + methane, the carrier gas, is the first product, the second one is ethane and ethylene together, while the third product consists of C_3 and heavier hydrocarbons.

If it is the purpose to produce separately the two components to be adsorbed, a three-product chromatography column is necessary for processing the gas. The top product of the column is the carrier gas, the bottom product the gas of greater adsorbability, whereas the component of lesser adsorbability is withdrawn as a side product. In the case of partial oxidation end gas, the product of continuous gas chromatography will be the synthesis gas, the side product carbon dioxide, and the bottom product acetylene.

No paper has been published yet in literature, covering the calculation of a three-product gas chromatographic column. Three-product gas chromatography, should pure products be required, cannot be realised in a single moving carbon bed. First the carrier gas must be separated from both components to be adsorbed on the moving carbon bed, *i. e.* in the adsorption section. Thus the two components to be adsorbed are carried by the moving carbon bed, leaving the adsorber into the so-called rectification section at an adequate height, where the carbon stream of the rectification section, W_2, is united to the carbon stream W_1, arriving from the adsorption section. According to this, the quantities of moving carbon are different in the upper and lower parts of

---

* Presented November 22, 1957 by G. SCHAY.

the rectification section. This fact must be taken into account when calculating the rectification section.

The material balance of the three-product chromatographic column under stationary conditions is shown in Figure 1.

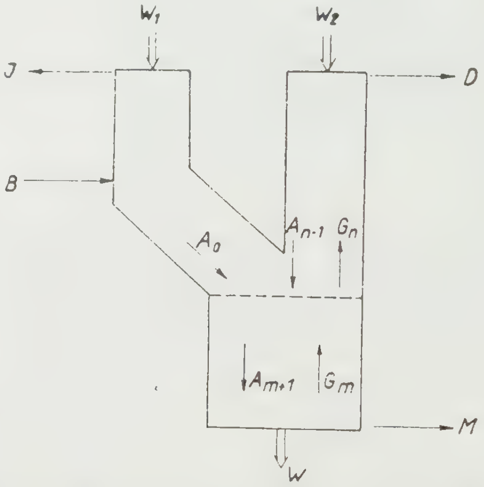


Fig. 1. Material balance of three-product chromatographic column

Carbon transfer referring to the total column is

$$W = W_1 + W_2 \tag{1}$$

The total material balance will be

$$B = I + D + M \tag{2}$$

In order to employ in a more convenient manner the correlations developed for the two-product column, D will no longer denote the number of moles of the top product, but that of the side product.

The material balance for the part of the rectification section above the feed is

$$G_n = A_{n-1} + D = W_2 N_{n-1} + D \tag{3}$$

since

$$A_{n-1} = W_2 N_{n-1} \tag{4}$$

The partial material balance calculated for the component of lesser adsorbability

$$G_n y_n = W_2 N_{n-1} x_{n-1} + D x_D \tag{5}$$

Expressing y_n from equation (5)

$$y_n = \frac{W_2 N_{n-1}}{W_2 N_{n-1} + D} x_{n-1} + \frac{D}{W_2 N_{n-1} + D} x_D \tag{6}$$

It has been mentioned in dealing with the resolution of a binary mixture, that the operating lines of continuous gas chromatography are not represented by straight lines. Carrying out the substitutions and reductions employed there, equation (6) will be modified as follows:

$$y_n = \frac{[R_f^0 + (\beta - 1) x_D] x_{n-1} + x_D}{(\beta - 1) x_{n-1} + R_f^0 + 1} \tag{7}$$

where

$$R_f^0 = \frac{W_2 N_b^0}{D} \tag{8}$$

As for the section below the feed point, the calculation is similar to that used at the resolution of a binary mixture (see Part IV of this series), because the carbon quantity passing the lower section has also been denoted by W [see equation (1)].

The equation of the operating line in the section below the feed point will be

$$y_m = \frac{[R_a^0 - (\beta - 1) x_M] x_{m+1} - x_M}{-(\beta - 1) x_{m+1} + R_a^0 - 1} \tag{9}$$

where

$$R_a^0 = \frac{W N_b^0}{M} \tag{10}$$

R_f^0 and R_a^0 are constant in the upper and lower sections, respectively, and the operating lines of the upper and lower sections may therefore be plotted on the basis of equations (7) and (9).

In order to characterize the separation, the minimum number of plates may be given in the same way, as was made with the solution for the two-product process. There being neither feed introduction nor product withdrawal at total reflux, the operating lines coïncide with the diagonale of the equilibrium diagram. The minimum number of plates thus obtained are the same as that of the two-products process.

The determination of the minimum reflux ratio and minimum carbon velocity differ from the method used in the two-product solution, because the feed is introduced into the rectification section in an adsorbed phase.

The determination of carbon velocity W_2 in the section above the feed point is carried out on the basis of the necessary minimum reflux ratio.

The correlation (IV. 22) is suitable for the purpose of determining the minimum reflux ratio in the upper section of the rectifier. When, however, using this formula, it must be taken into account that the introduction of the feed into the rectification section of the three-product chromatographic unit takes place in an adsorbed state.

The minimum carbon velocity necessary in the upper section according to equation (IV. 25) will be

$$W_{2\,\mathrm{min}} = \frac{x_D - y_B}{y_B - x_B} \frac{D}{N_b^0} [1 + (\beta - 1)\, x_B] \tag{11}$$

where y_B represents the composition of the gas phase which is in equilibrium with the adsorbed phase introduced as feed.

The minimum reflux ratio and the minimum carbon velocity (W_{min}) in the rectification section for the part below the feed point may be calculated in a similar way, as was made for the resolution of binary mixtures on the basis of equations (IV. 24) and (IV. 26).

The minimum carbon velocity required in the lower section is

$$W_{\mathrm{min}} = \frac{y_B - x_M}{y_B - x_B} \frac{M}{N_b^0} [1 + (\beta - 1)\, x_B] \tag{12}$$

The operating lines corresponding to carbon velocities of $W_{2\mathrm{min}}$ and W_{min} intersect the equilibrium curve at the value where $x = x_B$.

Subtracting equation (11) from equation (12) and utilising equation (IV. 27), the following correlation is obtained for W_{min}:

$$W_{\mathrm{min}} = W_{2\,\mathrm{min}} + \frac{D + M}{N_b^0} [1 + (\beta - 1)\, x_B] \tag{13}$$

Similar correlation may be obtained for W, whenever W_2 is greater than $W_{2\,\mathrm{min}}$.

The second term on the right side of the equation represents the carbon velocity which is necessary for the retention of the components fed in accordance with equation (IV. 2). Due to the presence of inert gases in the adsorption section, the partial pressure of the components to be adsorbed is smaller than the operating pressure, so that in equation (13) the values corresponding to the sum of partial pressures of the components to be adsorbed, prevailing on the feed plate, must be substituted for N_b^0 and β.

It is better to select carbon velocity W_1 in the adsorption section on the basis of dynamic adsorption data, in order to retain the total feed quantity of the components to be adsorbed (*e. g.* acetylene + carbon dioxide). On the basis of equation (13) however, it is obvious that carbon reaching the rectifier is not saturated with the component to be adsorbed, so that from the gas reaching the feed plate coming from the lower part of the rectifier only such gas quantity is adsorbed, as is necessary to saturate the carbon quantity of W_1 at the pressure prevailing in the rectification section. In consequence of this. the number of moles of the adsorbed phase proceeding downwards from the feed plate is greater than the total number of moles arriving from the upper section on carbon quantity W_2, and from the adsorption section on carbon quantity W_1. together. It is the same with distillation, when a liquid mixture is fed at a temperature below its boiling point ; in this case such quantity of the vapours rising from the stripping section is condensed as renders the heating of the feed to the boiling point possible.

If the operating lines are plotted into the equilibrium diagram, the intersection of these is shifted to the right from the feed composition, *i. e.* the intersection takes place at a point of $x < x_B$, similar to the introduction of a liquid at a temperature below its boiling point in distillation. Increasing the carbon velocity of W_1 at a given feed, carbon saturation decreases, and more is adsorbed from the gas proceeding upwards from the lower part of the rectifier. According to the greater variation in the mole numbers, the intersection point of the operating lines is shifted to the right, more and more, towards greater values of x.

The number of theoretical plates necessary for the required separation may be determined by either the stepwise graphic method in the equilibrium diagram, or by plate-to-plate calculation from equations (7) and (9), and on the basis of the equilibrium curve.

The determination of the feed point can be carried out on the basis of similar reasoning as is the case with distillation calculations. Using a graphic solution, introducing of the feed will be effected at a plate corresponding to the intersection point of the operating lines.

Under non-isothermal conditions the calculation of the rectification section is done according to the principles disclosed with the two-product solution.

SUMMARY

In the present paper the calculation of a gas chromatographic column has been disclosed, where a gaseous mixture, containing two components to be adsorbed and an inert gas from the point of view of adsorption, has been resolved into three products. Such a resolution is justified in cases where the components to be adsorbed must be separately produced in a pure state.

In this case two carbon streams must be employed in the gas chromatographic column. The introduction of feed is carried out in the rectification section in the adsorbed phase.

The principles of the calculation correspond to a great extent to those disclosed in the previous paper. In the present case, however, the intersection point of the lower and upper operating lines is shifted in the equilibrium diagram, and the coordinate x of the intersection point is greater than x_B.

Full particulars have been given as regards the calculation of the carbon velocity necessary for the required separation, as well as the determination of the number of theoretical plates.

KONTINUIERLICHE GASCHROMATOGRAPHIE, V.

Berechnung einer gaschromatographischen Kolonne im Falle von drei Produkten

P. BENEDEK, L. SZEPESY und I. SZÉPE

(Forschungsinstitut für Mineralöle und Erdgas, Veszprém)

Eingegangen am 2. August 1956

Zusammenfassung

Es wird die Berechnung einer chromatographischen Kolonne beschrieben, mit welcher das Gemisch zweier Adsorbenden und eines aus einem in bezug auf die Adsorption inerten Gases zu dreierlei Produkten getrennt wird. Eine Trennung dieser Art ist in dem Falle nötig, wenn man die zu adsorbierenden Komponenten für sich und in reinem Zustande gewinnen will.

In diesem Falle müssen in der Kolonne zwei Kohlenströme angewendet werden. Die Einführung in die Rektifizierzone geschieht in der adsorbierten Phase.

Das Prinzip der Berechnung stimmt im wesentlichen mit dem in der vorangehenden Mitteilung beschriebener überein, mit dem Unterschied jedoch, daß jetzt der Schnittpunkt der unteren und oberen Arbeitslinie auf dem Gleichgewichtsdiagramm verschoben wird; die Koordinate x des Schnittpunktes ist nämlich größer als x_B.

Die Berechnungsweise der zur Trennung benötigten minimalen Kohlengeschwindigkeit, sowie die Bestimmung der erforderlichen theoretischen Bodenzahl werden ausführlich behandelt.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ. V.

Расчет газовой хроматографирующей колонны, дающей три продукта

П. БЕНЕДЕК, Л. СЕПЕШИ и И. СЕПЕ

(Венгерский Научно-исследовательский Институт нефти и природного газа, г. Веспрем.)

Поступило 2 августа 1956 г.

Резюме

В работе авторы приводят расчет газовой хроматографирующей колонны, в которой происходит разделение газовой смеси, содержащей два поглощенных газа и один инертный с точки зрения адсорпции газ на три продукта. Такое разделение обусловлено в случае когда требуется получить каждый из адсорбирующихся компонентов в чистом виде.

В подобных случаях необходимо применять в газовой хроматографирующей колонне два потока угля. Подача в ректификационный участок осуществляется в адсорбционной фазе.

Принцип расчета по существу аналогичен приведенному в предыдущей работе, но в данном случае на диаграмме равновесия сдвинута точка пересечения нижней и верхней рабочих линий; координата x точки пересчения больше, чем x_B.

Приводится детальный расчет минимальной скорости угля, необходимой для разделения, а также определение числа теоретических тарелок.

Dr. Pál BENEDEK
László SZEPESY
István SZÉPE

Veszprém, Wartha Vince u. 2—6.

CONTINUOUS GAS CHROMATOGRAPHY, VI.

CALCULATION OF A TWO-PRODUCTS GAS CHROMATOGRAPHIC COLUMN FOR MULTICOMPONENT GASEOUS FEED

P. Benedek, L. Szepesy and I. Szépe

(Research Institute for Mineral Oils and Natural Gas, Veszprém)

Received August 2, 1956*

In the previous paper, the calculation method for a three-products gas chromatography column has been disclosed. The three-products chromatographic column is suitable for the resolution of such mixtures as contain two components to be adsorbed in the carrier gas. It is not always necessary to separate the two components to be adsorbed, and in certain cases it proved adequate to recover the component of higher adsorbability only, while the component of lower adsorbability may remain in the carrier gas. This is the case in the resolution of partial oxidation end gases, where only the pure acetylene product is required and carbon dioxide may remain in the carrier gas. A two-products gas chromatographic column with a single carbon stream is then necessary, the top product of which is the carrier gas containing the component of lesser adsorbability, and the bottom product the component of higher adsorbability in the purity required. It is obvious that under these circumstances the carbon quantity required for the separation is smaller than that necessary with the three-products solution, and the separation equipment is also simpler. No workers have taken up the calculation method of such an equipment.

The calculation of chromatographic column in the present case considerably differs from that disclosed in the two previous papers, because in this case the sums of the partial pressures of all the components to be adsorbed considerably differ in the chromatographic column sections below and above the feed point, due to the presence of carrier gas.

In the so-called adsorption section above the feed point, the sums of the partial pressures of the components to be adsorbed decrease in an upwards direction, which renders the plate-to-plate calculation in this section rather difficult. It is therefore advisable to carry out dimensioning of this section according to the laws of dynamic adsorption.

The process taking place in the so-called adsorption section, as well as dimensioning principles have been disclosed in Part II of this series. The situation becomes complicated by the fact, that two gaseous streams enter the adsorp-

---

* Presented November 22, 1957 by G. Schay.

tion section, *viz.* fresh feed gas and acetylene—carbon dioxide mixture flowing upwards from the rectifier (reflux). The quantity and the composition of the latter is determined by the carbon velocity (*W*) of the stream passing the chromatographic column and by the height of the rectification section, *i. e.* the number of theoretical plates. Anyway, the carbon velocity in the adsorption section should be so set as to retain the total quantity of acetylene reaching the section. Beside acetylene, part of the carbon dioxide is, however, also adsorbed, corresponding to the equilibrium of mixture adsorption. The carbon arriving from the adsorption section and entering the rectifier is therefore saturated with acetylene and carbon dioxide in accordance with the sum of the partial pressures of the two components to be adsorbed from the two incoming gas streams. Due to the presence of the carrier (inert) gas, the adsorbed quantity is considerably smaller than that in the rectifier below the feed point. in which pressure *P* of the two components to be adsorbed is identical with the operation pressure.

The operation of the rectifier is characterized by the operating line corresponding to carbon velocity *W* in the equilibrium diagram.

Since carbon dioxide of strong adsorbability will be withdrawn at the top of the adsorption section, together with the carrier gas, the carbon dioxide —acetylene mixture flowing upwards from the rectifier reaches the adsorber. loading the carbon stream passing the adsorber, besides the acetylene and carbon dioxide content of the fresh gas. It is desirable, that the acetylene content of the gas reaching the adsorber should be as small as possible thus decreasing the load of activated carbon. In consequence of the above disclosed difference between the operation of the adsorption section and that of the rectification section, the acetylene content of the gas flowing upwards from the rectifier may be decreased below the acetylene content of the feed gas, which was taken into account without the carrier gas. With a rectification section of infinite length, the limit, in principle, is determined for a given carbon velocity by the ordinate of the intersection of the lower operating line and the equilibrium curve. Naturally, the choice of an optimum carbon velocity from an economic viewpoint, involves the determination of the number of theoretical plates required for the given separation process.

The calculation of the adsorption section is carried out as follows :

a) The total quantity A_0 of acetylene and carbon dioxide entering the rectification section in the adsorbed phase is equal to the sum of the gas quantity G_1 flowing towards the adsorber from the rectification section and of the bottom product quantity M :

$$A_0 = G_1 + M \tag{1}$$

The material balance for the component of lesser adsorbability will be

$$A_0 x_0 = G_1 y_1 + M x_M \tag{2}$$

The mole fraction of carbon dioxide in the adsorbed phase may be expressed from equations (1) and (2) at the inlet point in the rectification section :

$$x_0 = \frac{G_1 y_1 + M x_M}{G_1 + M} \tag{3}$$

The gaseous mixture in an adsorbed state on the carbon entering the rectification section is in equilibrium with the gaseous mixture reaching the adsorption section. If the mole fraction of carbon dioxide referred to the components to be adsorbed is denoted by y_0 in the gaseous phase at the point where it enters the adsorption section, we have

$$y_0 = \frac{G_1 y_1 + D x_D + M x_M}{G_1 + D + M} \tag{4}$$

the mole fraction of carbon dioxide in the adsorbed phase in equilibrium with it will then be from the equation of the equilibrium curve :

$$x_0 = \frac{y_0}{a - (a-1) y_0} \tag{5}$$

where a shall represent the actual value of the separation factor.

It is obvious that equations (3) and (5) obtained for x_0 simultaneously hold good.

b) Let the carbon dioxide mole fraction in the gas leaving the rectification section be of a given value, y_1. The equation system consisting of equations (3), (4) and (5) will give for G_1 the undernoted second degree equation:

$$P y_1 (1 - y_1) G_1^2 + (Q + R y_1) G_1 + S = 0 \tag{6}$$

where $P = a - 1$

$$Q = (a - 1) M x_M - D x_D$$

$$R = a D - (a - 1) [D x_D - M (1 - 2 x_M)]$$

$$S = \{(a - 1) [M(1 - x_M) - D x_D] + a D\} M x_M - M D x_D$$

The equation has one single positive root, *i. e.* only one solution with a physical meaning, so that with the knowledge of G_1, y_0 and x_0 can also be determined.*

---

* Equation (6) is simplified, if the aim is to recover without losses ($x_D = 1$) practically pure bottom product ($x_M = 0$). The solution of equation (6) is then

$$G_1 = \frac{D}{(a - 1) y_1} \tag{6}^*$$

In this case, the product $G_1 y_1$ is identical at any value adopted for y_1, and only depends on the quantity of the lighter component introduced, and the value of the separation factor a.

c) With the knowledge of G_1, the sum of the partial pressures of the two components to be adsorbed in the gas entering the adsorber may be calculated :

$$p_i = \frac{G_1 + M + D}{I + G_1 + M + D} \tag{7}$$

This is necessary for the determination of the mixture adsorption capacity of the activated carbon (N_i), at the outlet point of the adsorption section, *viz.* at the level 0 in Fig. 1 (see Part III of this series).

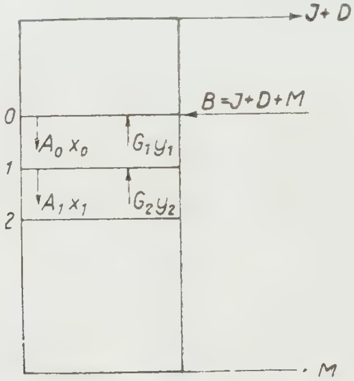


Fig. 1. Material balance of two-products gas chromatographic column

The gas quantity A_0 entering the rectification section in the adsorbed phase may be expressed by the product of the mixture adsorption capacity, N_i, corresponding to pressure p_i, and the carbon velocity, W :

$$A_0 = WN_i \tag{8}$$

The carbon velocity in question is therefore

$$W = \frac{A_0}{N_i} \tag{9}$$

Summing up the above, if carbon velocity W is realised in the chromatographic column, it is necessary for the solution of the desired separation to design a rectification section of such dimensions as to enable the enrichment of carbon dioxide to the value of y_1. If the length of the rectification section is not sufficient, and the enriched value y_1' of carbon dioxide does not attain y_1 ($y_1' < y_1$), the acetylene quantity reaching the adsorption section will not be totally adsorbed, the acetylene working zone will advance in the adsorber, and acetylene breaks through in the top product. If, on the contrary, the rectification section is of unnecessary length, and allows for an enrichment of the carbon dioxide content to a value of $y_1' > y_1$, the carbon quantity is not utilised to its full mixture adsorption capacity in the adsorption section. The carbon velocity *W*, determined by the above disclosed calculation, belongs to a rectification column of a given length (number of plates).

The corresponding values of *W* and y_1 may be determined by a similar calculation (see curve *A* in Fig. 2). Upon increase of the carbon dioxide content (y_1) of the gaseous mixture leaving the rectification section, carbon velocity *W* decreases.

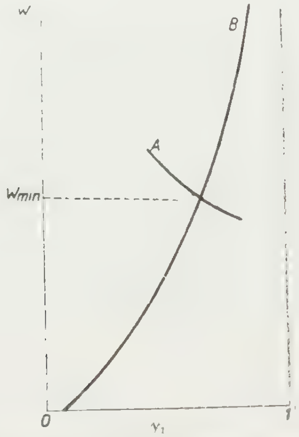


Fig. 2. Determination of $W_{\min}$ and of y_1 from operation of adsorption (*A*) and rectification (*B*) sections

Determination of minimum carbon velocity

The correlation between y_1 and carbon velocity *W* has been disclosed above. By this correlation, two assumptions are valid, *viz.*:

a) At a given carbon velocity the total quantity of acetylene, arriving both from the feed and the rectification section, is retained in the adsorption section, and

b) carbon leaving the adsorption section is saturated up to mixture adsorption capacity, corresponding to the sum of the partial pressures of the two components to be adsorbed, entering the adsorption section.

Nothing is, however, definitely stated in this correlation, concerning the problem of how the carbon dioxide concentration y_1 is realised in the gas phase at the top of the rectification section, and no information is given on the minimum carbon velocity in the chromatographic column, either. In order to determine the minimum carbon velocity, the operation of the rectification section must therefore be taken into account. It is obvious that the minimum carbon velocity can be achieved by employing a rectification section of infinite length. Since the maximum enrichment of carbon dioxide to be achieved in the rectification section (the mole fraction of carbon dioxide on top of the rectification section) is determined by the intersection point of the operating line and the equilibrium curve, it is evident that $y_1 = 1$ may be realised only at infinite carbon velocity. (In this case the acetylene quantity introduced into the rectification section can be neglected at the top of the rectification section.) Obviously upon decrease of carbon velocity, the operating line is moved away from the diagonale, and corresponding to this the intersection point of the operating line and the equilibrium curve is shifted in the direction $y < 1$. This means that the maximum concentration of carbon dioxide which can be realised, decreases with the carbon velocity when employing a rectification section of infinite length.

Correlation $W - y_1$ is taken from the intersection points of the operating line and the equilibrium curve. Employing equation (IV. 18) and (5), the following general equation is obtained for W,

$$W = \frac{(\beta - \alpha) y_1^2 + [\alpha + (\alpha - \beta) x_M y_1 - \alpha x_M}{\frac{N_b^0}{M} (\alpha - 1) y (1 - y)} \tag{10}$$

In the case of constant molal overflow, equation (IV. 10) is applied instead of equation (IV. 18). Hence

$$W = \frac{(1 - \alpha) y_1^2 + [\alpha + (\alpha - 1) x_M y_1 - \alpha x_M}{\frac{N}{M} (\alpha - 1) y (1 - y)} \tag{11}$$

Correlation $W - y_1$ is represented by curve B in Fig. 2. If the minimum carbon velocity is determined in the form of correlation between y_1 and W, on the basis of criteria valid for the adsorption and rectification sections respectively, two contradictory trends are experienced, as can also be seen in Fig. 2. It is evident, that the minimum carbon velocity is determined by the intersection point of curves A and B. Thus in the area corresponding to carbon velocities smaller than the above, curve A has no longer a physical meaning. At carbon velocities smaller than the above defined velocity, the carbon dioxide concentration y_1 at the top of rectification section cannot be realised, even when employing rectification sections of infinite lengths. This condition must, however, be fulfilled in order that the total quantity of acetylene in the adsorption section is retained at the given $W < W_{\min}$ carbon velocity. Contrary to this, when employing a rectification column of infinite lentgh, it is no use applying carbon velocities larger than $W_{\min}$, because in this case the condition that carbon leaving the adsorption section should be saturated up to its mixture adsorption capacity is not fulfilled.

Since the application of rectification sections of infinite length cannot be realised in practice, the optimum corresponding values of rectification section length and carbon velocity may be determined by means of curve *A*, and will give a value of $W > W_{\min}$.

Calculation of adsorber and number of theoretical plates

On the basis of technical considerations and the economics involved, the number of theoretical plates in the rectification section can be determined in knowledge of the carbon velocity. The equation of the operating line of the rectification section (IV. 18) is used, substituting the chosen carbon velocity W. No further problems arise in this connection.

Once the carbon velocity W has been selected, the design of the adsorption section can be brought about according to the principles disclosed in Part II of this series.

Under non-isothermal conditions, the determination of the number of theoretical plates is modified in the same way, as is the case with the separation of a binary mixture (see Part IV of this series).

The calculation of x_0 and N is also modified according to the determination of the carbon velocity and of the feed point. The feeding tray temperature is calculated by stepwise approximation under adiabatic conditions; under polytropic conditions, however, the calculation is made on the basis of an assumed temperature.

Thanks are due to Dr. GY. NYUL for his valuable assistance in solving the problems arising in connection with the development of the calculation methods, and for his advices given during the compilation of this series.

SUMMARY

The calculation of the continuous gas chromatographic column has been disclosed with a view to recovery of the component of greater adsorbability in a pure state from the carrier gas containing two components to be adsorbed.

The necessary carbon velocity in the adsorption section was calculated so as to ensure the adsorption of all the components of high adsorbability contained in the feed gas, and the gas rising from the rectification section. In the case of a constant feeding rate, the carbon velocity depends on the quantity of the component of greater adsorbability rising from the rectification section, *i. e.* on the composition of gas leaving the rectification section.

Again, on the basis of the rectification section operation, at any carbon velocity, the composition of the rising gas approaches a limit, *i. e.* the intersection point of the equilibrium curve and the operating line; and this limit can be reached employing a rectification section of infinite length.

On the basis of the principles described above, two types of the correlation $y - W$ are given. In rectangular coordinates, the two curves intersect at the value of minimum carbon

velocity required for the separation. The selection of the adequate carbon velocity was carried out on the basis of technical considerations with a knowledge of the curves mentioned above. The determination of the number of theoretical plates and column height is effected in a way already disclosed in previous parts of this series.

KONTINUIERLICHE GASCHROMATOGRAPHIE, VI.

Berechnung einer gaschromatographischen Kolonne für zwei Produkte für die Trennung von Vielstoff-Gasgemischen

P. BENEDEK, L. SZEPESY und I. SZÉPE
(Forschungsinstitut für Mineralöle und Erdgas, Veszprém)

Eingegangen am 2. August 1956

Zusammenfassung

Es wird die Berechnungsmethode einer gaschromatographischen Kolonne für die kontinuierliche Gewinnung der besser adsorbierenden Komponente in reinem Zustande aus einem zwei Adsorbende enthaltenden Trägergas beschrieben.

Die in der Adsorptionszone erforderliche Kohlengeschwindigkeit muß so berechnet werden, daß alle in dem zugeführten Gas bzw. in dem von der Rektifizierzone aufwärts strömenden Gas befindliche, gut adsorbierenden Komponenten gebunden werden. Im Falle einer konstanten Gaszuführung hängt diese Kohlengeschwindigkeit von der Menge der von der Rektifizierzone aufwärts strömenden, besser adsorbierenden Komponente, d. h. von der Zusammensetzung des die Rektifizierkolonne verlassenden Gases ab.

Anderseits nähert sich die Zusammensetzung des aufwärts strömenden Gases bei jeder Kohlengeschwindigkeit — auf Grund der Tätigkeit der Rektifizierzone — einem Grenzwert (der Schnittpunkt der Gleichgewichtskurve und der Arbeitslinie), der mit einer unendlich langen Rektifizierzone erreichbar wäre.

Beide Typen des auf Grund der vorangehend beschriebenen Prinzipien berechneten Zusammenhanges $y-W$ sind dargestellt. In einem rechtwinkeligen Koordinatensystem befindet sich der Schnittpunkt beider Kurven bei dem zur Trennung erforderlichen minimalen Kohlengeschwindigkeitswert. Die Auswahl der anzuwendenden effektiven Kohlengeschwindigkeit geschieht auf Grund verschiedener technischer Überlegungen, in Kenntnis der genannten Kurven. Die Bodenzahl sowie die Säulenhöhe kann auf die in den vorangehenden Abhandlungen beschriebene Weise berechnet werden.

ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ. VI.

Расчет газовой хроматографирующей колонны, дающей два продукта, в случае подачи многокомпонентной газовой смеси

П. БЕНЕДЕК, Л. СЕПЕШИ и И. СЕПЕ
(Венгерский Научно-исследовательский Институт нефти и природного газа, г. Веспрем.)

Поступило 2 августа 1956 г.

Выводы

В работе приведен расчет газовой хроматографирующей колонны непрерывного действия для получения в чистом виде более адсорбирующегося компонента из содержащей два адсорбируемых компонента газовой смеси.

Необходимую в адсорпционной фазе скорость угля рассчитают таким образом, чтобы все хорошо адсорбирующиеся компоненты, присутствующие в загрузочном и в поступающем вверх из ректификационного участка газе, поглощались. В случае постоянной подачи газа скорость угля зависит от количества лучше адсорбирующегося компонента, поступающего из ректификационного участка вверх, т. е. от состава газа, выступающего из ректификатора.

Однако, с другой стороны, на основании работы ректификационного участка, состав поступающего вверх газа при всех скоростьях угля стремится к определенной предельной величине (точка пересечения кривой равновесия и рабочей линии), которая достигается бесконечно длинным ректификационным участком.

Приводится рассчитанная на основе указанных принципов двоякая зависимость y—W. В системе прямоугольных координат две кривые пересекаются при минимальной величине скорости угля, необходимой для разделения. Выбор эффективной скорости угля в случае известных уже кривых производится на основании технических рассуждений. Определение числа тарелок и высоты колонны проводится с помощью метода, приведенного авторами в предыдущих работах.

Dr. Pál Benedek
László Szepesy
István Szépe
Veszprém, Wartha Vince utca 2—6.

FLAVONOIDE. III. EINE GRUNDVERBINDUNG DER »LEUKOANTHOCYANIDINE«

ÜBER DIE DARSTELLUNG UND STRUKTUR EINES FLAVAN-3,4-DIOL-RACEMATS

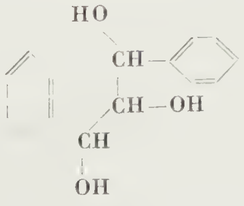
R. Bognár und M. Rákosi

(Institut für Organische Chemie der L. Kossuth Universität, Debrecen)

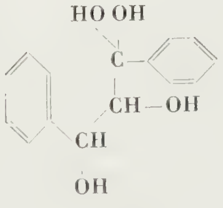
Eingegangen am 10. August 1956.

Die sogenannten »Leuko-anthocyanine«, als die wahrscheinlichen Vorstufen von Flavonoiden und Anthocyaninen, bilden in den letzteren Jahren immer mehr einen Gegenstand gründlicher Forschungen [1]. Unter Einwirkung wäßriger bzw. alkoholischer Säurelösungen wandeln sich diese phenolische OH-Gruppen enthaltenden, farblosen Verbindungen in Anthocyanine um. Der Name Leukoanthocyanin stammt von Rosenheim [2]. G. M. Robinson und R. Robinson [3], sowie später auch andere Forscher [1] bestätigten, daß diese Gruppe von Verbindungen in der Natur sehr verbreitet ist und beinahe in allen höheren Pflanzen vorkommt. Ihre Bedeutung ist sowohl von pflanzenchemischem, wie auch von taxonomischem Gesichtspunkt aus besonders offensichtlich.

Betreffend der Struktur der Leukoanthocyanidine war Robinson der Ansicht, daß sie die Polyoxyabkömmlinge des 1.3-Diphenylpropans seien *(loc. cit.)*. Diese Voraussetzung wurde später bekräftigt (siehe später), indem den Grundverbindungen I bzw. II die Struktur des 1,2,3-Trioxy-1,3-diphenylpropans bzw. des 1,1,2,3-Tetraoxy-1,3-diphenylpropans zugeschrieben wurde.

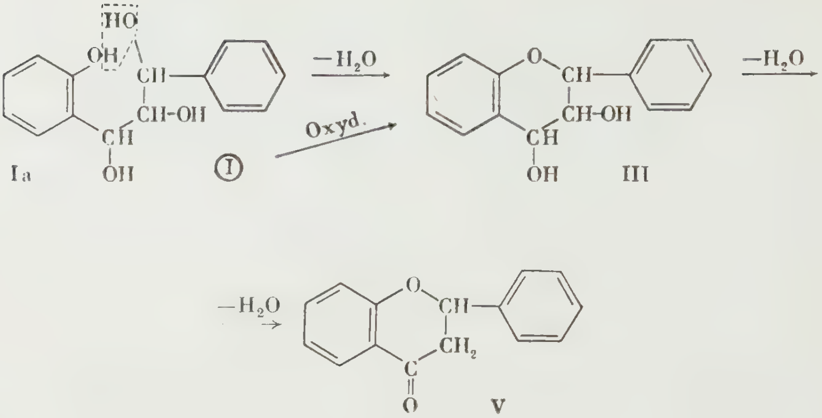


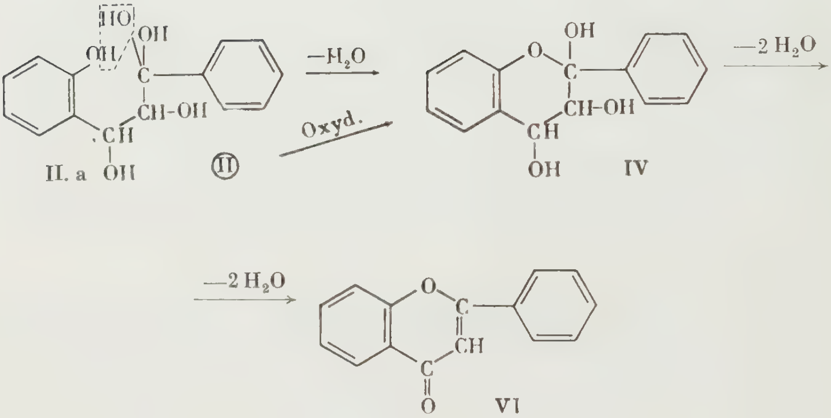
I



II

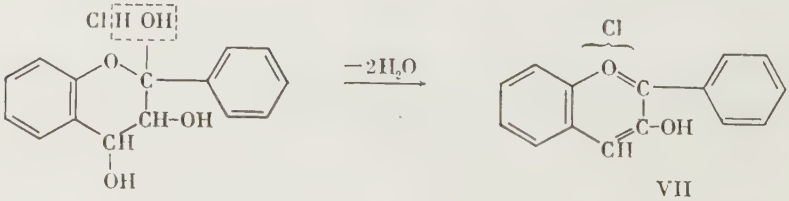
Die entsprechenden Flavonoide bilden sich aus I bzw. II durch Oxydation, oder aber aus den entsprechenden *o*-Oxy-Abkömmlingen unter Abgabe eines Molekül Wassers :

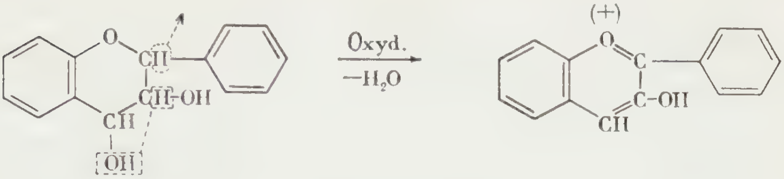

Ia
I
$-H_2O$
Oxyd.
III
$-H_2O$
$-H_2O$
V


II. a
II
$-H_2O$
Oxyd.
IV
$-2\ H_2O$
$-2\ H_2O$
VI

Das so erhaltene Flavan-3,4-diol (**III**) und Flavan-2,3,4-triol (**IV**) sind besonders reaktionsfähige Verbindungen, die unter Abgabe von noch einem Molekül Wasser zu Flavanon (**V**) bzw. Flavon (**VI**), mit einer Behandlung mit Säuren zu Anthocyanidine umgewandelt werden können.

In Gegenwart von Säure wandelt sich Flavantriol unter einfacher Abgabe von Wasser in Flavyliumsalz (**VII**) um, während bei Flavandiol diese Umwandlung mit einer, mit Oxydation verbundenen, Wasserabgabe vor sich geht:





Ein Polyoxyabkömmling des Flavan-3,4-diols aus der Gruppe der hypothetischen Leukoanthocyanidine, nämlich Melacacidin [3,4,7,8,3',4'-Hexaoxyflavan], konnte auch in der Natur nachgewiesen werden. KING und Mitarbeiter [4] klärten die Struktur der aus der Pflanze *Acacia melanoxylon* isolierten Verbindung. In letzterer Zeit wurden auch andere Abkömmlinge des Flavan-3,4-diols synthetisch dargestellt [5].

Einer von uns (R. B.) [6] berichtete schon früher über die neulich durchgeführten Arbeiten zwecks Darstellung der Grundverbindungen der Flavonoiden, sowie zur Umwandlung dieser Grundverbindungen ineinander. Im Laufe dieser Arbeit wurde — wie in einer vorläufigen Mitteilung [7] schon früher beschrieben — ein stereoisomeres Racemat des Flavan-3,4-diols, einer hypothetischen Grundverbindung der Leukoanthocyanine durch die Reduktion des bekannten Flavanon-3-ols dargestellt. Die Reduktion konnte sowohl durch katalytische Hydrierung, als auch durch Behandlung mit Natriumborhydrid bzw. Lithiumaluminiumhydrid mit ziemlich guten Ausbeuten durchgeführt werden. Das Endprodukt war in allen drei Fällen identisch. Die katalytische Hydrierung wurde unter atmosphärischem Druck, bei Zimmertemperatur, in Anwesenheit von Palladiumkohle als Katalysator, in einer alkoholischen, bzw. mit Eisessig angesäuerten alkoholischen bzw. Eisessig-Lösung durchgeführt. Ausbeute 67,4%. Die erhaltenen Produkte waren einander vollkommen ähnlich. Die Reduktion mit Natriumborhydrid wurde in einer methanolischen Lösung, bei Zimmertemperatur durchgeführt. Es war zweckdienlich von Natriumborhydrid das doppelte der theoretischen Menge anzuwenden, weil sich die Ausbeute bei größerem Überschuß von Natriumborhydrid wesentlich verminderte. Die höchste Ausbeute war 74 bzw. 78%.

Die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wurde in einer ätherischen Lösung, bei Siedetemperatur des Äthers durchgeführt. Der benötigte Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid war dadurch gesichert, daß die Reduktion in einem Soxhlet-Extraktionsapparat vorgenommen wurde. Das zu reduzierende Flavanon-3-ol wurde in die Hülse eingeführt, während die ätherische Suspension des Lithiumaluminiumhydrids in der Flasche unter ständigem Rühren mittels eines Magnets im Sieden gehalten wurde. Der zurücktropfende Äther extrahierte kontinuierlich die zu reduzierende Substanz, die dadurch allmählich in die reduzierende Reaktionsmischung geriet. Auch so mußte ein großer Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid angewandt werden. Die höchsten Ausbeuten (76,5%) wurden bei Anwendung einer fünffachen Menge des theoretisch benötigten Lithiumaluminiumhydrids erreicht.

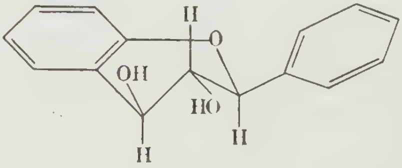
Flavan-3,4-diol ist in Alkohol, Äther, usw. leicht, in Wasser schwerer löslich ; kann aber aus viel Wasser gut umkristallisiert werden. Es kristallisiert mit einem Mol Kristallwasser, in Form von feinen, weißen Nädelchen, die radial auseinandergehen. Schmp. 145—146° (unkorrigiert). Das ultraviolette Absorptionsspektrum der Verbindung zeigt in einer äthanolischen Lösung ($c = 0{,}0001$) zwei Maxima $\lambda^1_{\max} = 276$ mμ und $\lambda^2_{\max} = 283$ mμ. Farbenreaktionen : ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure ruft eine lebhafte, weichselrote Farbe hervor ; mit butanolischer Salzsäure gekocht, zeigt sich eine gelbe, mit Essigsäureanhydrid und Perchlorsäure dagegen eine gelbbraune Farbenreaktion.

Das Di-*p*-nitrobenzoylderivat des Flavandiols wurde durch Acylierung der Grundverbindung mittels *p*-Nitrobenzoylchlorid in Gegenwart von abs. Pyridin dargestellt. Das Produkt schied aus Alkohol in blaßgelben Kristallen aus. Schmp. 167—168°. Das Diacetat kristallisierte nicht. Der Isopropyliden-Abkömmling des vizinalen Diols konnte nicht hergestellt werden.

Unseres Wissens haben bisher nur MOZINGO und ADKINS [8] ein Flavan-3,4-diol Racemat beschrieben, das durch Hochdruckhydrierung (100—200 At.) einer sehr verdünnten Flavon-3-ol-lösung (0,06 Mol Substanz in 700 ml Äthanol) in Gegenwart eines Kupfer-chromoxydkatalysators (Kupferchromat) hergestellt wurde. Das erhaltene Produkt wurde aus Dioxan + Wasser kristallisiert. Schmp. 123—124°; Ausbeute 17%. Andere Angaben bzw. Derivate wurden nicht veröffentlicht.

Wie schon erwähnt, ergaben sowohl die in Lösungen von verschiedenen pH-Werten durchgeführten katalytischen Hydrierungen, als auch die Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid bzw. Natriumborhydrid dasselbe Racemat. Dies ist überraschend, da KULKARNI und JOSHI [9] bei der Reduktion des 7,8,3',4'-Tetrahydroxy-flavanon-3-ols zweierlei Produkte erhielten, je nachdem eine katalytische Hydrierung im Eisessig vorgenommen, oder aber Tetraoxyflavanon-3-ol durch Lithiumaluminiumhydrid reduziert wurde. Nach genannten Verfassern bildete sich im ersten Fall ein cis-α-Diol der Konformation 2(a) : 3(a) : 4(e), während im zweiten Fall ein trans-α-Diol der Konformation 2(e) : 3(e) : 4(e) erhalten wurde.

Die Konfiguration und Konformation der von den Verfassern dargestellten Grundverbindung, des Flavan-3,4-diol-Racemats, kann aller Wahrscheinlichkeit nach auf Grund nachstehender Überlegungen bzw. Versuchsergebnisse durch folgende Formel ausgedrückt werden :



Die Existenz obenstehender Raumstruktur wird durch folgende Überlegungen bekräftigt :

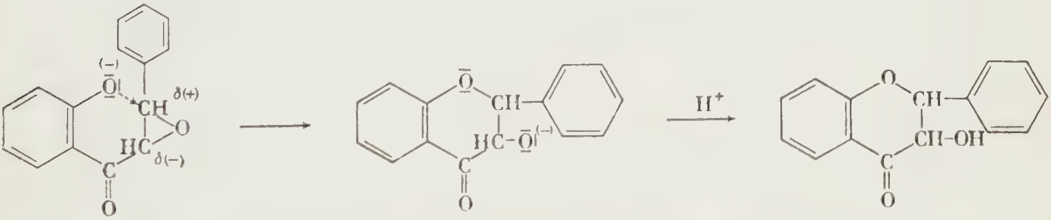
1. Flavan-3.4-diol enthält drei asymmetrische Kohlenstoffatome. Mit Rücksicht auf den sauerstoffhaltigen Dihydropyranring, kann die sogenannte Halbsessel *(»half-chair«)* Konformation als die wahrscheinlichste Raumstruktur angenommen werden. Auf diese Weise ist die Zahl der möglichen Stereoisomeren 8 bzw. 4 Racemate.

2. Die allgemein angenommene räumliche Lage der am Kohlenstoffatom 2 sitzenden Phenylgruppe soll aller Wahrscheinlichkeit nach, mit Rücksicht auf ihren verhältnismäßig hohen Raumbedarf, eine *äquatoriale* sein.

3. Die an Kohlenstoffatom 3 gebundene OH-Gruppe hat annehmbar auch eine äquatoriale Lage :

a) Nach SESHADRI [10] hat die OH-Gruppe in Stellung 3 des Flavanon-3-ols (hergestellt aus *o*-Oxy-chalkonen bzw. aus Flavanon durch Oxydation mit alkalischem Peroxyd) eine äquatoriale Stellung, gegen Stellung 3(a) der OH-Gruppe der 3-Oxy-flavanone, die nach der ZEMPLÉN—BOGNÁRschen Methode [11] hergestellt wurden. Im Laufe vorliegender Arbeit wurde das *o*-Oxy-chalkon mit der alkalischen Peroxyd-Methode oxydiert.

b) Es kann angenommen werden, daß der Mechanismus der Oxydation mit alkalischem Peroxyd und des Ringschlusses zu einer OH-Gruppe in äquatorialer Stellung führen. Die Oxydation und der Ringschluß liefern nämlich — aller Wahrscheinlichkeit nach — das untenstehende *α*-Epoxy-keton, welches in alkalischer Lösung sofort weiter reagiert :



Der nucleophile Angriff des Phenolat-Ions gegen das der Phenylgruppe naheliegende Kohlenstoffatom, sowie der Ringschluß führen zu zwei Sauerstoffatomen in *trans*-Stellung. Die OH-Gruppe in Stellung 3 hat eine *trans*-Lage, daher muß sie gegen das Sauerstoffatom des Ringes eine äquatoriale Lage annehmen.

4. Die Reduktion der Carbonylgruppe des als Ausgangsstoff benutzten Flavanon-3-ols hat keine sterische Hinderung bzw. Schattierung. Nach allgemeiner Erfahrung [12] soll daher eine Behandlung mit Natriumborhydrid bzw. Lithiumaluminiumhydrid zu OH-Gruppen von Stellung 4 in äquatorialer Lage ergeben. Es ist überraschend, daß katalytische Hydrierungen, obwohl

unter verschiedenen Bedingungen (verschiedener pH-Wert, verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit) durchgeführt, doch immer dasselbe Racemat lieferten.

5. Als ein negativer Beweis dafür, daß die OH-Gruppen 3 und 4 tatsächlich eine *trans*-Konfiguration haben [aller Wahrscheinlichkeit nach sind sie *trans*-3,4-Diole der Konformation 3(e) : 4(e)], kann bemerkt werden, daß es den Verfassern nicht gelang, mit den bekannten Verfahren ein entsprechendes i-Propylidenderivat darzustellen.

Weitere Versuche zur Klärung der Raumstruktur, zur Resolvierung des Racemats, zur Feststellung des Reaktionsmechanismus und zur Darstellung anderer Racemate sind im Gange.

Vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der Ungarischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt, wofür Verfasser auch an dieser Stelle ihren Dank aussprechen. Für die Durchführung der Analysen sind Verfasser Frau ÉVA R. DÁVID und Frl. MÁRIA FODOR zu Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Herstellung von Flavan-3,4-diol

1. Katalytische Hydrierung von Flavanon-3-ol durch Palladiumkohle-Katalysator

a) 0,5 g Palladiumkohlen-Katalysator normaler Qualität, mit 10—12% Pd-Gehalt in Äthanol (20 ml) wurde mit Wasserstoff gesättigt, sodann die Lösung von 1,0 g Flavanon-3-ol [13] in 280 ml Äthanol in den Hydrierapparat eingeführt, ein wenig Eisessig (10 Tropfen) zugegeben, und das Gemisch bei Zimmertemperatur und unter gewöhnlichem Druck hydriert. Innerhalb 20 Minuten wurden 98,5 ml Wasserstoff, dann während weiterer 10 Minuten noch 5,5 ml Wasserstoff aufgenommen. Der Gesamtverbrauch des Gemisches entsprach 92,5 ml Normalvolum Wasserstoff (berechnet 93,4 normal-ml H_2). Nach Abfiltrieren des Katalysators wurde die Lösung im Vakuum zur Trockne eingedampft und der schwachgelbe, kristalline Rückstand (1,06 g) aus heißem Wasser (125 ml) kristallisiert. Die Substanz löste sich in Wasser fast voll-

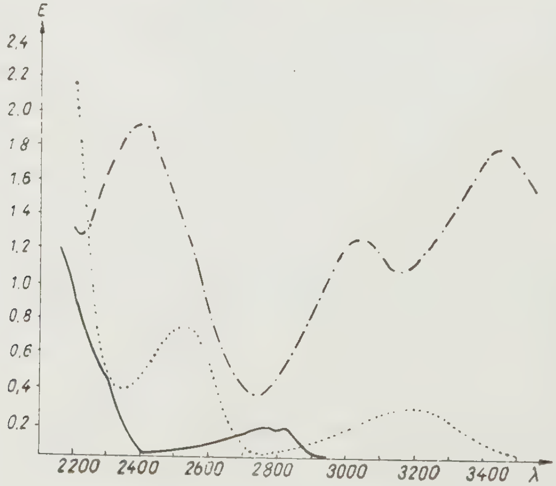


Abb. 1

— · — Flavon-3-ol; ········ Flavanon-3-ol; ——— Flavan-3,4-diol kommen, nur ein kleiner gelblicher öliger Teil blieb unlöslich zurück. Nach Entfärben durch Aktivkohle in der Wärme wurde die Lösung filtriert. Während des Abkühlens begann das Kristallisieren. Die Lösung wurde über Nacht stehen gelassen, die ausgeschiedenen weißen, pinselartig zusammenhaftenden feinen nadelartigen Kristalle abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet (0.73 g Substanz, entsprechend 0,68 g kristallwasserfreier Verbindung; Ausbeute 67,4%). Schmp. 141–142°. Mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure behandelt, zeigt sich eine weichselrote Farbe. Das ultraviolette Spektrum ist in Abb. 1 dargestellt.

b) Wurde die Hydrierung in einer konzentrierteren Lösung durchgeführt (2,78 g Flavanon-3-ol in 200 ml Äthanol, 1,5 g Palladiumkohle-Katalysator, Zugabe: 1,0 ml Eisessig: Wasserstoffverbrauch während 60 Minuten 251 ml Normalvolum, berechnet 259 ml) und weiter ähnlich wie unter *a)* behandelt, so erhielt man dieselben Ergebnisse.

Das Rohprodukt wurde aus Wasser mehrmals umkristallisiert, bis sein Schmelzpunkt konstant blieb und keine Verunreinigungen anwesend waren (nach dem ultravioletten Spektrum). Die erhaltenen feinen, weißen, langen, nadelartigen Kristalle von Schmp. 145–146° zeigten mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure eine weichselrote Farbe. Mit butanoliger Salzsäure gekocht ergab sich eine gelbe, während mit Essigsäureanhydrid und Perchlorsäure behandelt, eine gelbbraune Farbenreaktion zu beobachten war.

Das ultraviolette Spektrum einer 0,0001 m äthanolischen Lösung wies bei 276 und 280 mμ Absorptionsmaxima auf (s. Abb. 1).

Im Vakuum über P_2O_5 bei 78° getrocknet war der Gewichtsverlust 5,9%. Ber. für 1 Mol Kristallwasser ($C_{15}H_{14}O_3 \cdot H_2O$ — 260,28): 6,9%. Kristallwasserhaltige Subtanz: $C_{15}H_{14}O_3 \cdot H_2O$ (260,28). Ber.: C 69,21: H 6,19. Gef.: C 70,37; 70,04; H 6,15; 6,19%.

Getrocknete Substanz: $C_{15}H_{14}O_3$ (242,26). Schmp. 143–144°. Ber.: C 74,36; H 5,82. Gef.: C 74,54; 74,20; H 5,83; 5,93%. Die getrocknete Substanz zeigte dasselbe ultraviolette Spektrum, wie die kristallwasserhaltige (Absorptionsmaxima bei 276 und 283 mμ).

2. *Reduktion von Flavanon-3-ol durch Natriumborhydrid*

a) Eine Suspension von 0,5 g Flavanon-3-ol und Natriumborhydrid (das doppelte der berechneten Menge 0,0394 g) in analysenreinem Methanol (50 ml) wurde in einem mit Rührer versehenen und mit einem Calciumchloridrohr geschlossenen Apparat hergestellt. Bei der Zugabe des Methanols wurde eine lebhafte Gasentwicklung beobachtet. Die Flüssigkeit färbte sich gelblich. Bei Zimmertemperatur, unter Rühren, löste sich das Flavanon-3-ol vollkommen binnen 4–5 Minuten. Das Gemisch wurde insgesamt 3 Stunden lang gerührt, während dessen die gelbe Farbe blasser wurde. Bei Zugabe von Eisessig entfärbte sich die Flüssigkeit und zeigte eine schwache Opaleszenz. Keine Gasentwicklung wurde beobachtet. Sodann wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt, der Rückstand in Wasser (100 ml) aufgelöst, heiß mit Aktivkohle geklärt und filtriert. Kristallisation fing sofort an. Nach Stehenlassen über Nacht im Eisschrank, wurde abgesaugt und die feinen weißen (sehr blaßgelblich gefärbten) Nadelkristalle mit Wasser gewaschen (0,42 g). Ausbeute auf kristallwasserfreie Substanz berechnet 78%. Schmp. 138–141°.

b) Bei Zugabe der fünffachen Menge des berechneten Natriumborhydrids (0,0985 g) war die Ausbeute — unter übrigens gleichen Reaktionsverhältnissen — nur 74%.

c) Bei Zugabe der 15,2fachen Menge des berechneten Natriumborhydrids (0,4 g) verminderte sich die Ausbeute — unter übrigens ganz gleichen Bedingungen — auf 65%, auf kristallwasserfreie Substanz berechnet.

3. *Reduktion von Flavanon-3-ol durch Lithiumaluminiumhydrid*

Die Reduktion wurde in einem, mit magnetischem Rührer versehenen und mit einem Calciumchloridrohr geschlossenen SOXHLETschen Extraktionsapparat durchgeführt. Das Flavanon-3-ol (1,0 g) wurde in den Jenaer Glasfilter G/3 im oberen Teil des Apparates eingemessen, während die Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (0,2 g = fünffache Menge des berechneten) in absolutem Äther (100 ml) in den Kolben eingeführt wurde.

Die Suspension wurde unter kontinuierlichem Rühren erwärmt. Der im Kühler kondensierte und abtropfende Äther löste das Flavanon-3-ol langsam auf (binnen etwa 2 Stunden) und übertrug es in die ätherische Lösung. Das Reaktionsgemisch wurde sodann noch 1,5 Stunden lang ohne Erwärmen weiter gerührt und das entstehende Komplex sowie das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid durch Eintropfen von 10 ml 12,5% Salzsäure zersetzt. Unter lebhafter Gasentwicklung wurde die Suspension grau, für einige Minuten gelb, um sich später zu entfärben. Nach einigen Minuten Rühren klärte sich die Flüssigkeit und die ätherische Lösung wurde blaßblau.

Nach Abtrennung der blaßblauen ätherischen Phase wurde die wäßrige Phase nochmals mit Äther (20 ml) ausgeschüttelt und die vereinigten ätherischen Lösungen über wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet (einige Tropfen der ätherischen Lösung ergaben mit konz. Schwefelsäure eine dunkelrote Farbenreaktion).

Nach Einengen der ätherischen Lösung wurde der weiße Rückstand (1,04 g) in Wasser (125 ml) gelöst, vom kleinen unlöslichen Teil abfiltriert, worauf bei Zimertemperatur Kristallisation begann. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser wurden 0,71 g weiße Nadelkristalle erhalten, Schmp. 141—143°. Ausbeute auf kristallwasserfreie Substanz berechnet 65,5%.

Der kleine unlösliche Teil konnte fast vollkommen in Wasser (50 ml) aufgelöst werden. Aus dieser Lösung schied reines Flavandiol ähnlicherweise aus (0,11 g, 10,1%, Schmp. 144—146°). Die Gesamtausbeute betrug also 75,6% (auf kristallwasserhaltige Substanz berechnet) und das erhaltene Produkt war sehr rein.

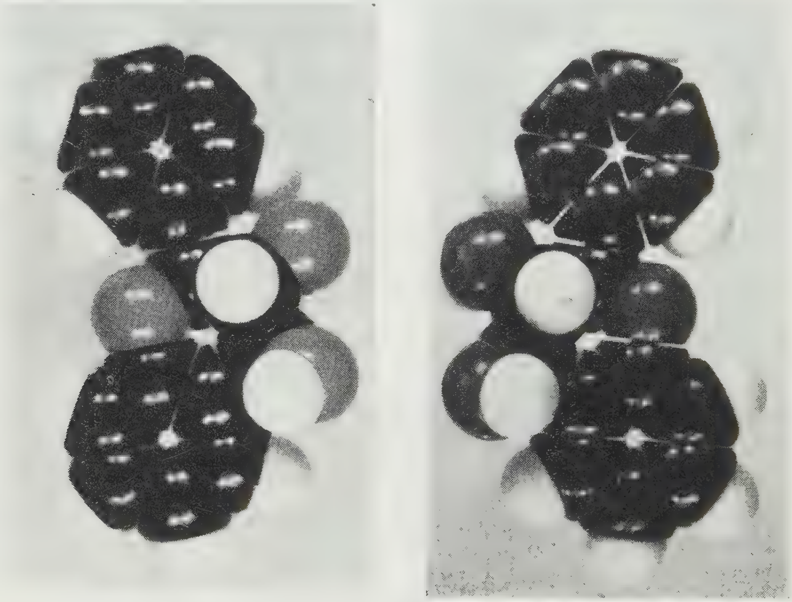


Abb. 2

Kalotten-Modelle der spiegelbildisomeren D- und L-Flavan-3,4-diolen

b) Wenn die Reduktion in der vorangehend beschriebenen Weise, aber nur mit der doppelten Menge des theoretisch erforderten Lithiumaluminiumhydrids durchgeführt wurde, zeigte das Reaktiongemisch eine weichselrote Farbe, die bei der Zugabe von Salzsäure verschwand. Die Ausbeute wurde bedeutend niedriger (unter 40%). Das erhaltene Produkt war unreiner wie vorhergehend (Schmp. 135—139°), und aus dem wasserunlöslichen Rückstand wurde in einer Menge von ungefähr 20% die unreduzierte Ausgangssubstanz zurückgewonnen.

3,4-Di-(p-NO_2-benzoyl-oxy)-flavan

In einem mit Rückflußkühler und Calciumchloridrohr versehenen Kolben wurde eine Suspension von Flavan-3,4-diol (0,40 g; 1 Mol) und fein pulverisiertem p-Nitrobenzoylchlorid (0,90 g; ungefähr 2,5 Mol) in wasserfreiem Pyridin (5,0 ml) hergestellt. Das Gemisch erwärmte sich etwas, es fand jedoch keine Auflösung statt. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade löste sich die Substanz in 30 Minuten vollkommen. Nach Zugabe von 25 ml 5% $NaHCO_3$-Lösung wurde die ausgeschiedene Substanz zerrieben, die $NaHCO_3$-Lösung mehrmals ausgetauscht, bis ein festes und gut pulverisierbares Produkt erhalten wurde (0,92 g gelblichweißes Rohprodukt). Aus Äthanol mehrmals umkristallisiert, blaßgelbe Kristalle, Schmp. 167—168°. $C_{29}H_{20}N_2O_9$ (540,47). Ber.: C 64,44; H 3,73; N 5,18. Gef.: C 63,84; 64,80; H 3,49; 3,90; N 5,25; 5.19%.

Acetylierung des Flavan-3,4-diols

Flavan-3,4-diol (0,15 g) wurde mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid (0,75 ml) und wasserfreiem Pyridin (0,60 ml) auf dem Wasserbade 30 Minuten hindurch erwärmt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde statt eines festen, kristallisierbaren Produktes nur ein farbloses, dickes Harz erhalten.

ZUSAMMENFASSUNG

Es gelang den Verfassern, eine Grundverbindung der sogenannten Leuko-anthocyanidine, nämlich ein stereoisomeres Racemat des Flavan-3,4-diols durch Reduktion des Flavanon-3-ols darzustellen. Die Reduktion des Flavanon-3-ols kann *a)* durch katalytische Hydrierung in Gegenwart von Palladiumkohle in einer äthanolischen oder essigsauren Lösung, oder *b)* in einer methanolischen Lösung mit Natriumborhydrid, oder aber *c)* in einer ätherischen Lösung mit Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt werden (Ausbeuten zwischen 70 und 80%).

Das erhaltene Flavan-3,-4-diol bildet feine nadelförmige Kristalle mit einem Molekül Kristallwasser (Schmp. 145—146°, ultraviolette Absorptionsmaxima λ_{max} bei 276 und 285 mμ) und ergibt ein kristallines Di-*p*-nitrobenzoat mit Schmp. 167—168°. Dieses Diol ist nicht identisch mit dem von **Mozingo** und **Adkins** dargestellten [8] Racemat des Flavan-3,4-diols.

Verfasser geben für die Konfiguration und Konformation der Verbindung eine Raumstruktur an, die auf Grund folgender Erwägungen bzw. Versuche angenommen wurde. Der Dihydropyranring hat eine halb-sesselartige Konformation. während die äquatoriale Lage der zu Kohlenstoffatom 2 gekuppelten Phenylgruppe auf Grund theoretischer Erwägungen und Analogien wahrscheinlich scheint. Der zu Kohlenstoffatom 3 geknüpften Hydroxylgruppe kann auch eine äquatoriale Lage zugeschrieben werden, teils auf Grund der Feststellungen von **Seshadri** [10], teils nach dem angenommenen Mechanismus der mit alkalischem Peroxyd durchgeführten Oxydation des *o*-Oxychalkons. Man kann ferner annehmen, daß die Hydroxylgruppe am Kohlenstoffatom 4 auch eine äquatoriale Lage besitzt, weil Reduktionen durch Natriumborhydrid bzw. Lithiumaluminiumhydrid im allgemeinen zu Verbindungen dieser Konformation führen. Betreffs der relativen Lage der Hydroxylgruppen 3 und 4, läßt die Beobachtung, daß das Flavan-3,4-diol kein i-Propyliden-Derivativ bildet, auf eine trans-3,4-Diolkonfiguration dieser Verbindung, u. zw. aller Wahrscheinlichkeit nach auf eine Konformation 3 (e) : 4 (e) schließen.

LITERATUR

1. E. C. **Bate-Smith**: J. Exp. Bot. **4**, 1 (1953).
   E. C. **Bate-Smith**, T. **Swain**: Chem. & Ind. **1953**, 377; Biochem. Journ. **58**, 122 (1954).
   E. C. **Bate-Smith**, **Lerner**: Biochem. Journ. **58**, 126 (1954).
   T. **Swain**: Chem. & Ind. **1954**, 1144.
   W. E. **Hillis**: Nature, **175**, 597 (1955).
   R. E. **Alston**, C. W. **Hagen jun.**: Nature **175**, 990 (1955).
2. **Rosenheim**: Biochem. Journ. **14**, 178 (1920).
3. G. M. **Robinson**, R. **Robinson**: Biochem. Journ. **25**, 1687 (1931); **26**, 1647 (1932); **27**, 206 (1933).
4. F. E. **King**, W. **Bottomley**: Chem. & Ind. **1953**, 1368.
   F. E. **King**, W. **Bottomley**: J. Chem. Soc. **1954**, 1399.
   F. E. **King**, J. **Clark-Lewis**: Chem. & Ind. **1954**, 757; J. Chem. Soc. **1955**, 3384.
   W. **Bottomley**: Chem. & Ind. **1954**, 516.

5. C. G. Joshi, A. B. Kulkarni: Chem. & Ind. **1954**, 1421.
A. B. Kulkarni, C. G. Joshi: Chem. & Ind., **1954**, 1456.
L. Bauer, A. Birch, W. E. Hillis: Chem. & Ind. **1954**, 433.
T. Swain: Chem. & Ind. **1954**, 1144.
K. Freudenberg, D. G. Roux: Naturwiss. **41**, 450 (1954).
6. R. Bognár: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 227 (1955).
7. R. Bognár und M. Rákosi: Chem. & Ind. **1956**, 188.
8. R. Mozingo und H. Adkins: J. Am. Chem. Soc. **60**, 669 (1938).
9. A. B. Kulkarni und C. G. Joshi: Chem. & Ind. **1954**, 1456: J. Indian Chem. Soc. **84**, 217 (1957).
10. T. R. Seshadri: Proc. Ind. Acad. Sci. **41**, 210 (1955).
11. G. Zemplén und R. Bognár: Ber. **76**, 452 (1943).
12. D. H. R. Barton: J. Chem. Soc. **1953**, 1027.
13. L. Reichel und J. Steudel: Ann. **83**, 553 (1942).

FLAVONOIDS, III.

A basic compound of "leucoanthocyanidines". Preparation and structure of a flavane-3,4-diol racemate

R. BOGNÁR and M. RÁKOSI
(Institute of Organic Chemistry, L. Kossuth University, Debrecen)

Received August 10, 1956

Summary

The authors succeeded in preparing a basic compound of the so-called leucoanthocyanidines, a stereoisomeric racemate of flavane-3,4-diol by the reduction of flavanone-3-ol. This reduction can be carried out *a)* by catalytic hydrogenation in the presence of palladium carbon in an ethanolic or acetic acid solution, *b)* by treatment with sodium borohydride in a methanolic solution or, *c)* by treatment with lithium aluminium hydride in an ethereal solution (yields ranging between 70 und 80%).

Flavane-3,4-diol prepared in this way forms fine needle crystals of one molecule crystal water (m. p. 145—146°, ultraviolet absorption maxima $\lambda_{\max}$ at 276 and 285 mμ) and affords a crystalline di-p-nitrobenzoate with m. p. 167—168°. The diol did not prove to be identical with the racemate of flavane-3,4-diol prepared by Mozingo and Adkins [9].

As regards the configuration and conformation, respectively, of this compound, the steric structure presumed by the authors, is confirmed by the following considerations and observations. The dihydropyrane ring has a half-chair conformation, whereas the equatorial position of the phenyl group linked to C atom 2 is to be expected on the basis of theoretical considerations and analogies. The position of the hydroxyl group in C atom 3 may also be taken for granted as equatorial, considering partly the statements of Sashadri [10], partly the presumed mechanism of oxidation of the o-oxychalcone by alkaline peroxyde. The hydroxyl group in C atom 4 may be similarly be taken as being in an equatorial position, as reductions by sodium borohydride and lithium aluminium hydride in general afford products of this conformation. The observation that flavane-3,4-diol does not form an i-propylidene derivative proves in connection with the relative location of hydroxyl groups 3 and 4, that the compound is of a trans-3,4-diol configuration and on the basis of the above considerations, it is most likely to be of a conformation 3 (e) : 4 (e).

ФЛАВОНОИДЫ. III.

Одно из основных соединений «лейкоантоцианидинов». Получение и строение одного рацемата флаван-3,4-диола

Р. БОГНАР и М. РАКОШИ
(Институт органической химии Университета им. Л. Кошута, г. Дебрецен.)

Поступило 10 августа 1956 г.

Резюме

Восстановлением флаванон-3-ола авторам удалось получить одно из основных соединений так называемых лейкоантоцианидинов, т. е. один из стереоизомеров рацемата флаван-3,4-диола. Восстановление флаванон-3-ола можно провести: а) каталитическим гидрированием в присутствии палладированного угля в растворе этилового спирта или уксусной кислоты; б) бороводородом натрия в растворе метилового спирта; в) гидридом лития-алюминия в эфирном растворе. (Выходы в пределах 70—80%.)

Полученный таким образом флаван-3,4-диол образует тонкие кристаллы, содержащие одну молекулу кристаллической воды (т. п.: 145—146°C, ультрафиолетовые абсорпционные максимумы: $\lambda_{макс} = 276$ и 285 мμ), и дает кристаллический ди-п-нитробензоат (т. п.: 167—168°C). Диол не тождественен рацемату флаван-3,4-диола, полученному Мозинго и Эдкинсом.

Относительно конфигурации и конформации данного соединения авторы предполагают показанное в статье пространственное строение на основании следующих рассуждений и опытов: кольцо дигидропирана обладает конформацией «полу-стула», а экваториальное положение присоединяющейся к 2. углеродному атому фенильной группировки является очень вероятным на основании теоретических рассуждений и аналогий. Положение гидроксильной группировки в положении 3. может считаться тоже экваториальным с одной стороны на основании установлений Сешадри, а с другой стороны на основании предполагаемого механизма щелочного перекисного окисления *о*-оксихалкона. Имеющаяся в 4. положении гидроксильная группировка может считаться также экваториальной, так как в результате восстановления с помощью бороводорода натрия или гидрида лития-алюминия вообще получается подобная конформация. Что же касается относительного положения гидроксильных группировок в положении 3. и 4., тот факт, что соединение флаван-3,4-диол не дает производного п-пропилидена, свидетельствует о том, что данное соединение обладает конфигурацией транс-3,4-диола и согласно вышесказанному, по всей вероятности, свойственная ему конформация 3(е) : 4(е).

Prof. Dr. Rezső Bognár
Miklós Rákosi
Debrecen, Közp. Egyetem.

INVESTIGATIONS ON CATALYSTS, XVII.*

AUTOXIDATION OF ASCORBIC ACID AS A FUNCTION OF TEMPERATURE AND INITIAL pH VALUES

Z. Csűrös and J. Petró

(Institute of Organic Chemical Technology, Technical University, Budapest)

Received September 29, 1956

In part three of our studies on ascorbic acid [1, 2] the combined effect of temperature and initial pH values were discussed. The experimental results in clearing up the mechanism of the reaction seemed also promising, whether ascorbic acid is considered as a preserving agent or as a model substance in autoxidation tests.

Data of literature

Up to the present, only a few investigators dealt with the decomposition of ascorbic acid by heat. Measurements have been carried out at one or two points in the vicinity of neutral pH. No reference was found to tests covering the complete region of pH values.

A part of the observations have been made in the period when the structure of ascorbic acid was established and confirmed. According to Michael and Kraft [3] ascorbic acid, when heated, suffers cleavage as a β-ketoacid and loses CO_2, this was observed by Cox and Hirst [4] at 175°. Other observations indicate that the aqueous solution of ascorbic acid is rather resistant to heat when no air or oxygen are present. This resistance, as also confirmed by Sabalitschka and Prien [5], further by Vogel [6], increases with rising concentration, that even exposure to a heat of 100° for a short period may leave a solution of ascorbic acid undecomposed.

Some investigators studied the decomposition by heat of dehydroascorbic acid and found that decomposition is encouraged by raising the temperature. According to the observations of Moll and Wieters [7] an appreciable decomposition (50% in 48 hours) takes place in a 6% solution even at 20°. On raising the temperature, the rate of decomposition increases (in a nitrogen atmosphere as well). In the presence of some acid (*e. g.* 0,5% HCl) the rate of decomposition is higher than without acid. When 0,5% HCl was present, 80% of the initial substance decomposed at 100° in 5 minutes. The data of Pien and Meinrath [8] are given in *Table I* (tests of 20 minutes at 120°).

---

* cf. Z. Csűrös and J. Petró: Investigations on catalysts, XVI. Acta Chim. Hung. **14**, 95 (1958).

Table I

Atmosphere	Percentage of dehydroascorbic acid decomposed at pH	
	3,2	8,0
O_2	87	98
Air	60	51
N_2	4	12

The non-oxidative decomposition of dehydroascorbic acid was also observed by ENGELHARDT and BUKIN [9] (at pH 9,0 at 60°, 80—90% of the substance decomposed in 10—20 minutes).

Experimental technique

The apparatus, method and concentration applied (0,2 g ascorbic acid in 10 ml water) were the same as described earlier [1].

Throughout the tests sodium hydroxide was used as alkali, and hydrochloric acid, as acid. Temperature was adjusted by a Höppler ultrathermostat.

Experimental

1. Oxygen uptake of ascorbic acid at various initial pH values and temperatures

The oxygen uptake, just as other data: decrease of reducing power, reaction rates, reversibility of ascorbic acid were measured at pH values covering the complete region of pH. For the sake of an easier survey, only the most peculiar results will be discussed here: including addition of 5 and 1 moles of HCl (pH 0,2 and 0,5, respectively), without any additions (pH 2,6), addition of 1 mole (pH 5,2) 2 moles (pH 11,2), 3 moles (pH 11,6) and 5 moles (pH 11,8) of NaOH.

Difficulties were encountered when carrying out measurements at higher temperatures (over 60°, in general). One of the difficulties was due to the fact that, as proved by special experiments, ascorbic acid decomposes over this temperature at rising rates under evolution of CO_2. The other difficulty is caused by the appreciable measure of the tension of water applied as solvent. The reading of gas volumes over 60° was disturbed, to a great extent, by both difficulties. Thus, only data of oxygen uptake read below 60° can be considered as reliable (in general, solely these values are given here), whereas over this temperature the actual values may somewhat exceed those measured by us (measurements were carried out by us up to 90°).

Figs. 1—7 show the oxygen uptake of ascorbic acid. The initial pH value is the same in each figure at all temperatures. When the value of pH changed during the reaction, the final pH values are given in parentheses next to the curves.

It should be noted that values measured at 80° and 90°, respectively, are also given in *Figs.* 6 *and* 7, respectively, in order to indicate the maximum oxygen uptake which may only slightly exceed the given values. At the same time, with such a high concentration of alkali (3 and 5 moles, respectively) an appreciable portion of the developed CO_2 are presumably bound, thus facilitating the determinability of the quantity of the actually absorbed oxygen.

Figs. 8—11 indicate the quantity of oxygen taken up in 300 minutes in the complete pH region, plotted against initial values of pH.

The progress of reaction was also followed by measuring the decrease in the reducing power of the solution (decomposition of ascorbic acid) by the technique earlier described (8). Results referring to some pH values are given in *Figs.* 12—18. These latter data are of extreme significance at temperatures over 60° where, as the reliable measurement of oxygen uptake becomes uncertain, this is the only way for examining the process.

The results obtained show that oxidation is affected both by temperature and by pH values.

2. Examination of the reversibility of the process at various temperatures.

Figs. 8—11 show the quantities of ascorbic acid present at the end of reaction (measured) and, respectively, calculated to the degree of dehydroascorbic acid on the basis of the oxygen uptake, plotted against initial values of pH and temperature. The more similar the shapes of the curves are, the more reversible the oxidation process is.

The effect of temperature on the reversibility of the process* at some pH values is indicated by *Figs.* 19—25, where the quantities of ascorbic acid momentaneously present are plotted against amounts of oxygen taken up. Completely reversible oxidation is denoted by a dotted line. The closer a curve runs to this line, the more reversible the process is.

It can be seen that reversibility is reduced by rising temperature.

3. Change of the overall rate constant of the reaction (k) with temperature.

To facilitate preparation of graphs, the logarithmic values of the overall rate constant of reaction (k) were plotted in *Fig.* 26, calculated on the basis of the decrease in reducing power, with the use of the rate equation of reactions of the first order.

*

Discussion

The oxygen uptake of ascorbic acid is affected by the rise of temperature in that the quantity of oxygen taken up increases at higher temperatures. The rise of oxygen uptake depends on pH values, various values of uptake being observed in acid media as in neutral or alkaline ones, respectively.

The rise of temperature increased the quantity of oxygen taken up appreciably stronger, in the pronouncedly acid region (below pH 3) than at neutral pH values (4 to 8) or in alkaline media (over pH 8). The quantity of oxygen taken up at 60° in the presence of 6 moles of HCl (pH 0,4 ; *Fig. 1*) or without additions (pH 2,6 ; *Fig. 3*) was the fivefold of the amount measured at 30°. Around the neutral pH (4 to 8) and in alkaline media (over pH 8) changes ranging much below these values were observed (see later on). Oxygen uptake observed in acid media was much lower than that in alkaline solutions. In this sense, the maximum oxygen uptake was measured in tests without any addition (own pH 2,6) and with 1 mole of HCl (pH 0,5). Roughly the same effect can be attained with 1 mole of HCl (pH 0,5) than with 1 mole of NaOH (pH 5,2) *(Figs. 2* and *4)*. On rising the quantity of acid, the catalytic action disappears and inhibition sets in. *E. g.* oxygen uptake with 5 moles of acid (pH 0,2) is lower than that without any additions (pH 2,6) *(Figs. 1* and *3)*. According to our measurements 3 moles of acid (pH 0,3) still show a catalytic effect, above this amount inhibition appears.

Although by rising temperature, oxygen uptakes increase as well in neutral and alkaline media, the increase is stronger in acid media, as earlier mentioned. Oxygen uptakes measured at 60° are, in general, higher by 20—30% than those read at 30°. There is, however, another difference from oxidation

---

*The term reversibility is not quite precise in that it is connected with oxidation, *i. e.* includes the quantity of ascorbic acid decomposed as well by non-oxidative ways.

in acid medium, in that the uptake of oxygen is quicker in the alkaline pH region, and equilibrium sets in within 1—2 hours. In acid media oxygen is taken up more slowly and equilibrium is not attained in 3 hours, although the quantity of oxygen taken up ranges much above that at which equilibrium set in, when the medium was alkaline. *E. g.* with 1 mole HCl no equilibrium was attained at 60° (*Fig. 2*, oxygen uptake 14 ml), whereas with 1 and 2 moles of alkali, equilibrium was already attained at oxygen uptakes of 12 and 14 ml, respectively (*Figs. 4* and *5*).

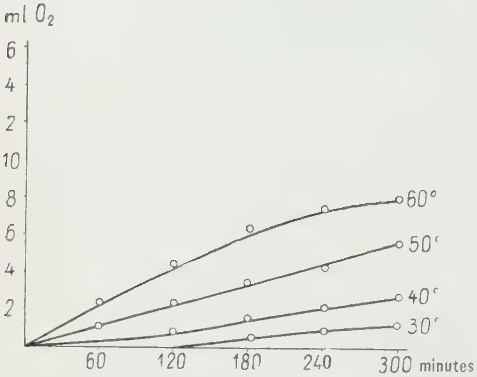


Fig. 1. Oxygen uptake of ascorbic acid with 5 moles of HCl, plotted against temperature. Initial pH 0,2.

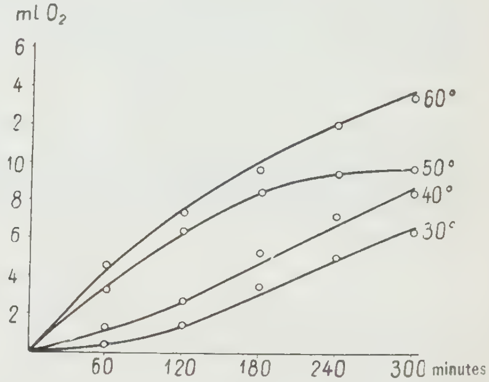


Fig. 2. Oxygen uptak of ascorbe ic acid with 1 mole of HCl, plotted against temperature. Initial pH 0,5.

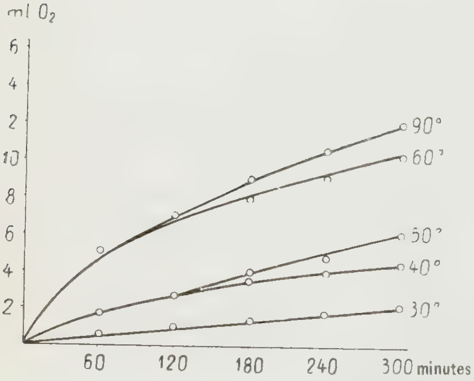


Fig. 3. Oxygen uptake of ascorbic acid without any additions, plotted against temperature. Initial pH 2,6.

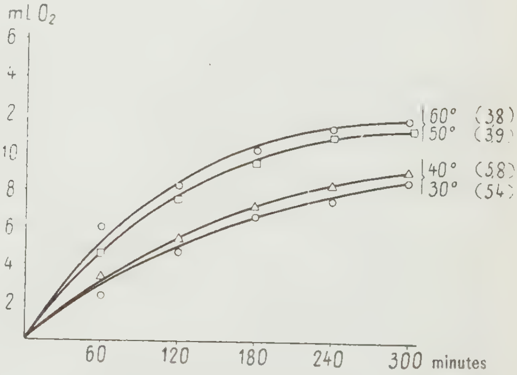


Fig. 4. Oxygen uptake of ascorbic acid with 1 mole of NaOH, plotted against temperature. Initial pH 5,2.

In the slightly acid pH region (pH 4 to 6) from 40° upwards, increase of pH values was not observed in any tests, at 50° and above this temperature, in turn, the initial pH value decreased in each test.

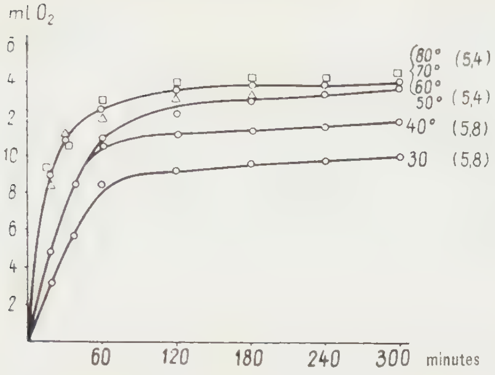


Fig. 5. Oxygen uptake of ascorbic acid with 2 moles of NaOH, plotted against temperature Initial pH 11,2.

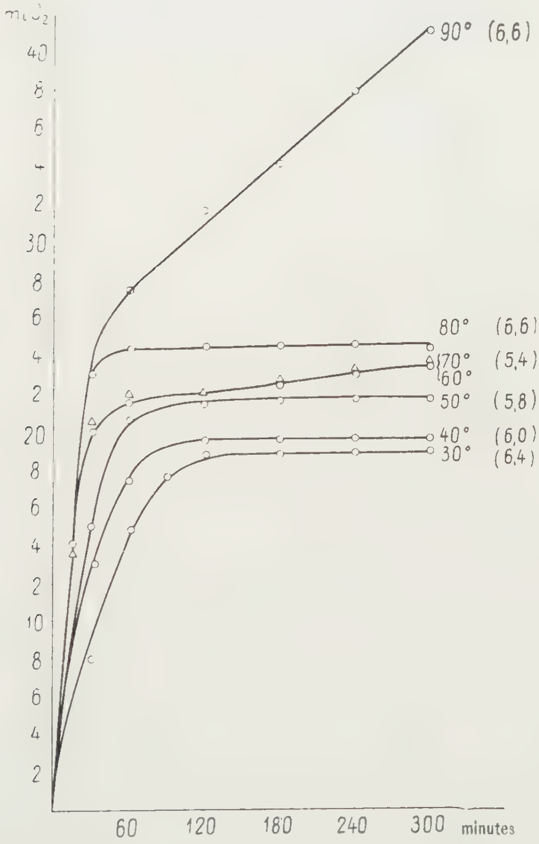


Fig. 6. Oxygen uptake of ascorbic acid with 3 moles of NaOH, plotted against temperature. Initial pH 11,6.

Fig. 6 shows a curve measured at 90° as well. This represents the maximum oxygen uptake observed (triplicate of the value calculated to the degree of dehydroascorbic acid). The sharp rise of the curve after the point of inflexion presumably indicates the starting point of another oxidation process.

On examining the oxygen uptake at a given temperature as a function of the initial pH values, three maxima appear: with 1 mole of acid (pH 0,5), with 1 mole (pH 5,2) and 2 moles (pH 11,2) of alkali *(Figs. 8—11)* whereas the lowest uptake manifests itself with 5 moles of acid (pH 0,1). It is of interest that the local minimum appearing at own pH (2,6) shifts, on rising the temperature, to higher pH values (between 3 and 4) *(Fig. 11)*.

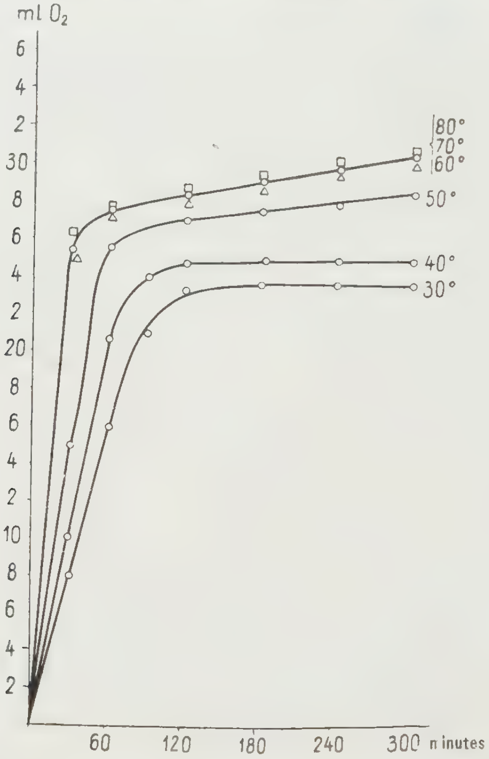


Fig. 7. Oxygen uptake of ascorbic acid with 5 moles of NaOH, plotted against temperature. Initial and final pH 11,8.

When the quantity of oxygen taken up in acid media (below 50°) is compared to the decrease in reducing power, it appears that the latter, in general, slightly ranges above the values expected on the basis of oxygen uptakes. *E. g.* at 50° with 1 mole of HCl when ascorbic acid takes up 72% of 13,6 ml of oxygen calculated to the degree of dehydroascorbic acid *(Fig. 2)*, the decrease of reducing power (quantity of ascorbic acid decomposed) attains 93% *(Fig. 13)*.

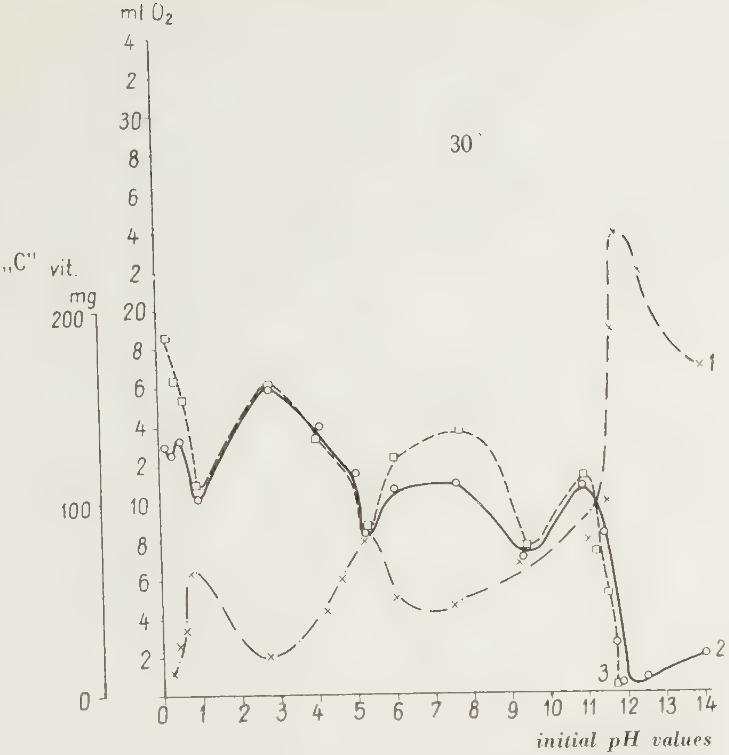


Fig. 8. Quantity of oxygen taken up in 300 minutes, plotted against pH values, at 30°.
1. Oxygen uptake, 2. ascorbic acid present, mg, 3. ascorbic acid calculated, mg

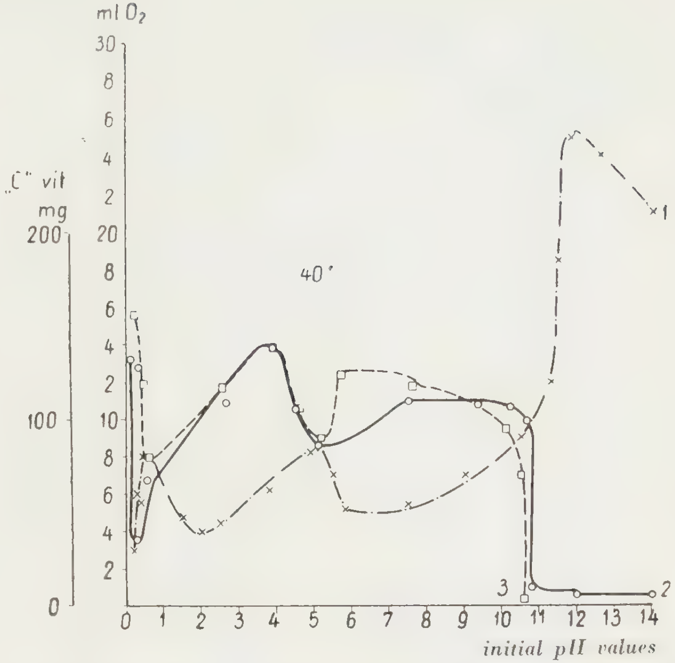


Fig. 9. Quantity of oxygen taken up in 300 minutes, plotted against pH values, at 40°.
1. Oxygen uptake, 2. ascorbic acid present, mg, 3. ascorbic acid calculated, mg

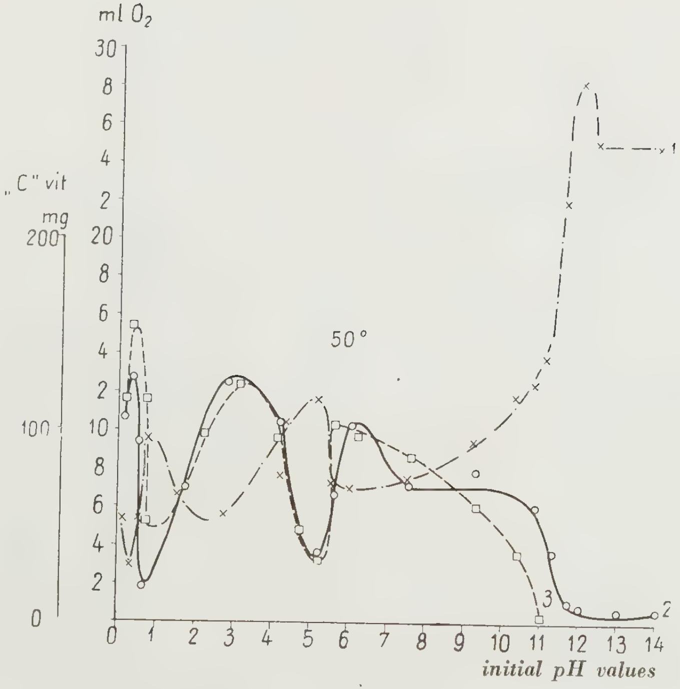


Fig. 10. Quantity of oxygen taken up in 300 minutes, plotted against pH values, at 50°.
1. Oxygen uptake, 2. ascorbic acid present, mg, 3. ascorbic acid calculated, mg

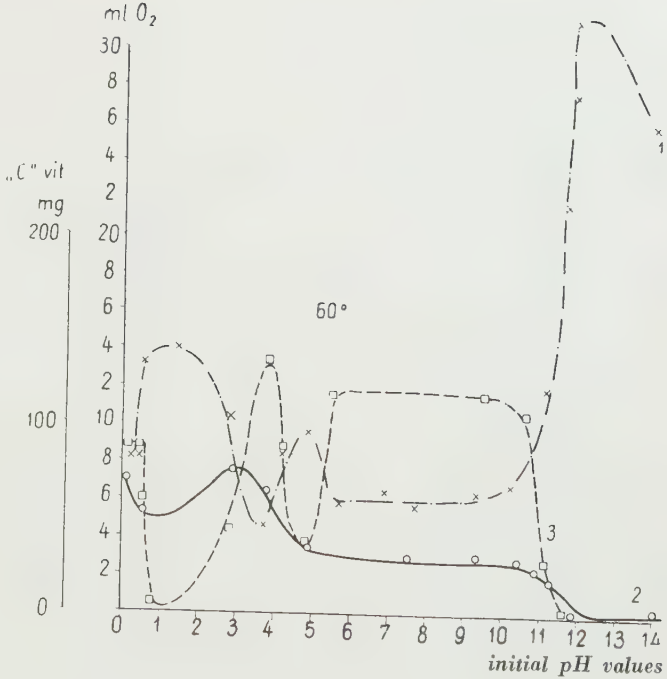


Fig. 11. Quantity of oxygen taken up in 300 minutes, plotted against pH values, at 60°.
1. Oxygen uptake, 2. ascorbic acid present, mg, 3. ascorbic acid calculated, mg

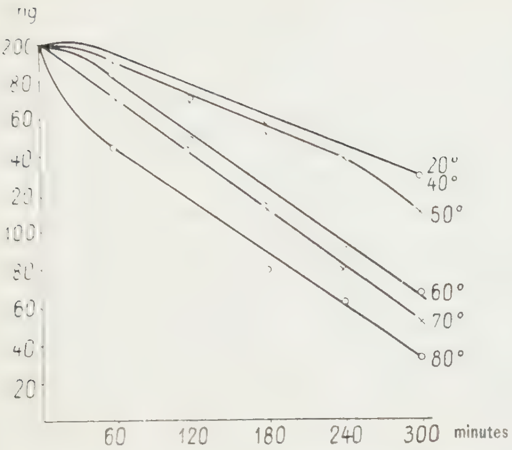


Fig. 12. Decrease of reducing power with 5 moles of HCl, at various temperatures

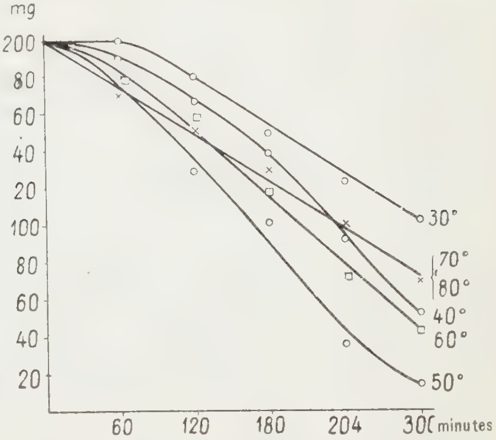


Fig. 13. Decrease of reducing power, with 1 mole of HCl, at various temperatures

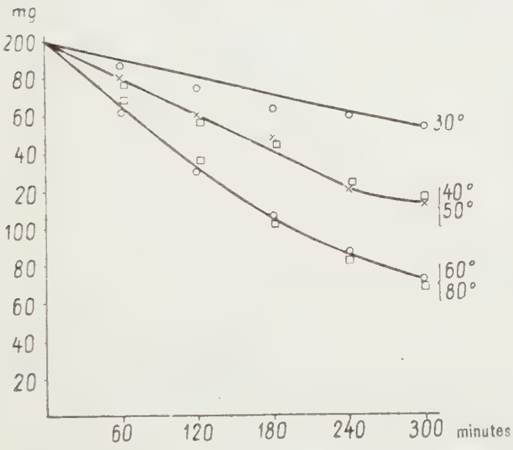


Fig. 14. Decrease of reducing power without any additions, at various temperatures

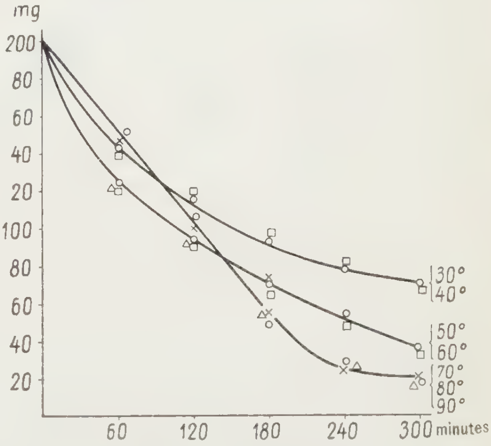


Fig. 15. Decrease of reducing power, with 1 mole of NaOH, at various temperatures

When, however, the temperature is raised above 50°, the decrease in reducing power slightly ranges below the value expected on the basis of the oxygen uptake. This can be interpreted by presuming that another process takes place in a non-oxidative way for the decomposition of the molecules. This process may play an appreciable role below 50°, beside the oxidation reaction. By rising temperatures, however, oxidation is accelerated and the system takes up more oxygen than theoretically calculated, under formation of products of lower molecular weight. The order of magnitude of the differences between decreases of reducing power calculated (on the basis of oxygen uptakes) and actually measured ranges in both cases about 20%.

In an acid medium, conversion to the greatest degree in 3 hours was 83% *(Fig. 12,* with 5 moles of HCl at 80°) and 93%, respectively *(Fig. 13,* with 1 moles of HCl at 50°). In each case, the established curves were of a decreasing nature and did not indicate the formation of an equilibrium.

Around the neutral pH (between pH 5 and 7) the decrease of reducing power measured up to 60°, was at any temperature in satisfactory accordance with the values calculated to the degree of dehydroascorbic acid (reversible oxidation) on the basis of the oxygen uptake *(Fig. 15).* This observation is in agreement with the experiences in pharmacology, according to which partially or completely neutralised solution of ascorbic acid are in sterilization, and storage operations of a better storability, than the free acid. Our experimental results in this field are given in *Table II.*

Table II

Temperature °C	Without any additions pH 2,6			1 mole of NaOH added ph 5,2			2 moles of NaOH added pH 11,2		
	O_2 uptake*	Decr. of red. power	Diff.	O_2 uptake*	Decr. of red. power	Diff.	O_2 uptake*	Decr. of red. power	Diff.
30	18	23	5	62	65	3	74	60	14
40	32	44	12	62	65	3	88	60	28
50	44	54	10	85	83	2	100	82	18
60	77	64	13	85	83	2	102	92	10

*Value calculated to the degree of dehydroascorbic acid taken as 100%.

Oxygen uptake in an alkaline medium appreciably exceeded the value expected on the basis of the reducing power. This deviation was, in general, the greater, the higher the temperatures and the excesses of alkali were *(Figs. 5—7* and *16—18,* respectively). With 2 moles of alkali, conversion of 97% can be attained in 3 hours at 80° *(Fig. 16).*

This is clearly indicated as well by *Figs. 19—25.*

When reversibility is finally examined at a given temperature as a function of initial pH values, it may be stated that the reversible zone exists between pH values 3 and 5 *(Figs. 8—11)* and this zone shrinks, by rising the temperature, to the region between pH values 4 and 5 *(Fig. 11).*

The overall rate constant of the reaction displays, as a function of pH values, three maxima up to 60° and two above this value. The former appears with 1 mole of acid (pH 0,5), and, respectively, with 1 mole (pH 5,2) and 2 moles of alkali (pH 11,2). On rising the temperature, the maximum with 1 mole of alkali disappears *(Fig. 26).* At higher temperatures the rate of reaction increases considerably, mainly in an alkaline medium, as shown by curves *A* and *B* in *Fig. 27.*

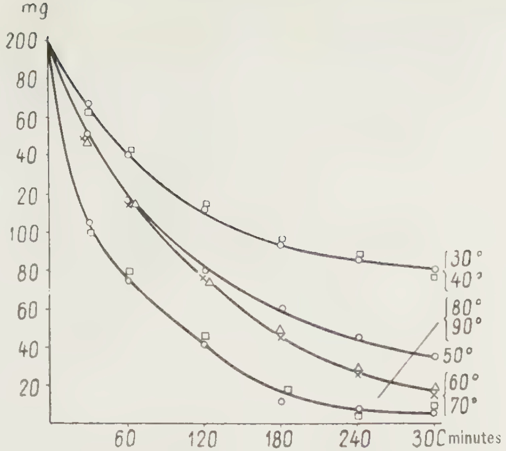


Fig. 16. Decrease of reducing power with 2 moles of NaOH, at various temperatures

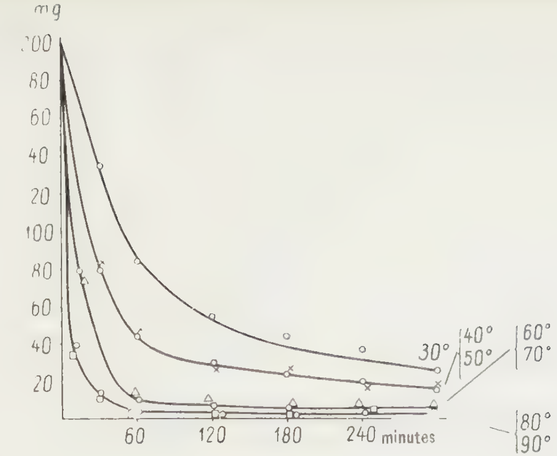


Fig. 17. Decrease of reducing power with 3 moles of NaOH, at various temperature.

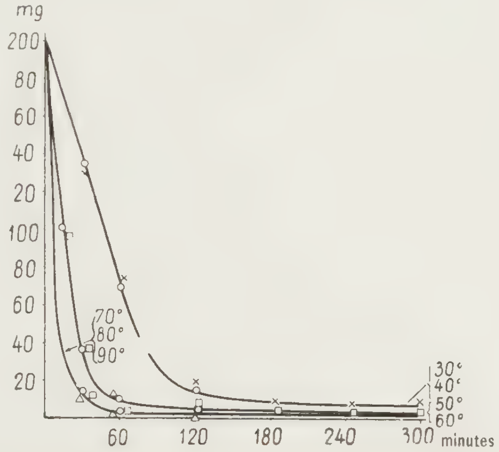


Fig. 18. Decrease of reducing power with 5 moles of NaOH, at various temperatures

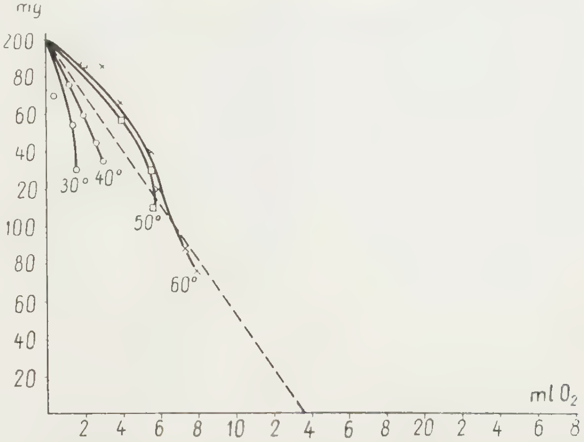


Fig. 19. Decrease of reducing power with 5 moles of HCl, at various temperature plotted against oxygen uptake

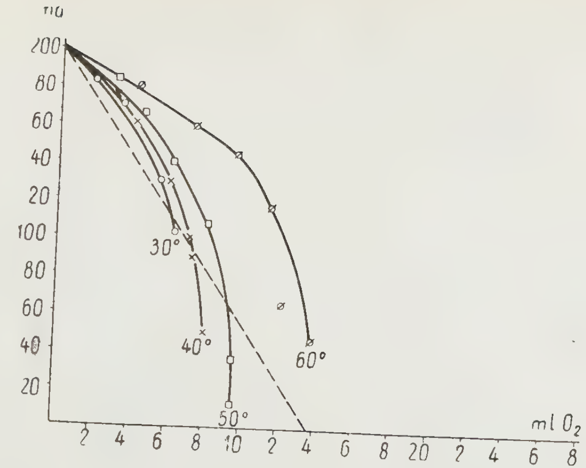


Fig. 20. Decrease of reducing power with 1 mole of HCl, at various temperatures, plotted against oxygen uptake

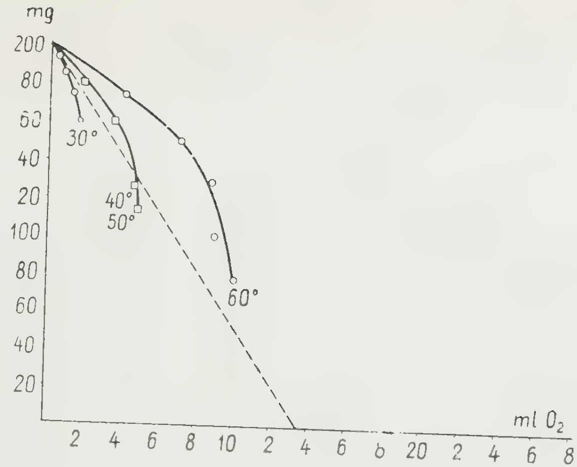


Fig. 21. Decrease of reducing power without any additions, at various temperatures plotted against oxygen uptake

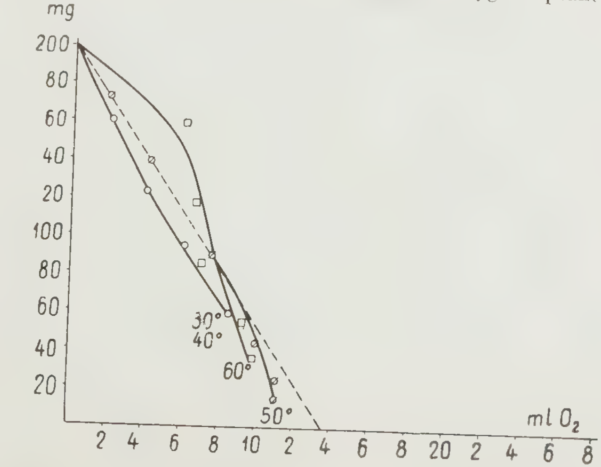


Fig. 22. Decrease of reducing power with 1 mole of NaOH, at various temperatures, plotted against oxygen uptake

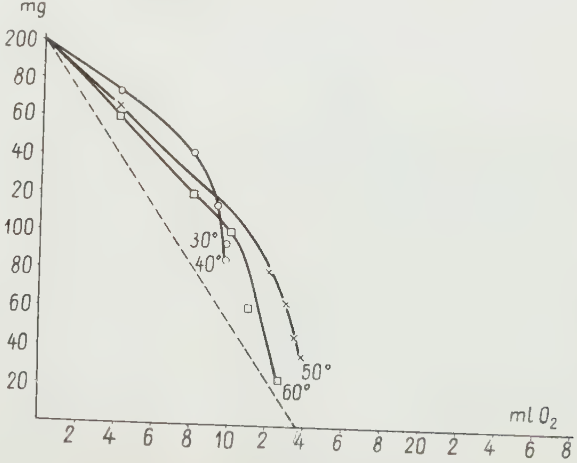


Fig. 23. Decrease of reducing power with 2 moles of NaOH, at various temperatures, plotted against oxygen uptake

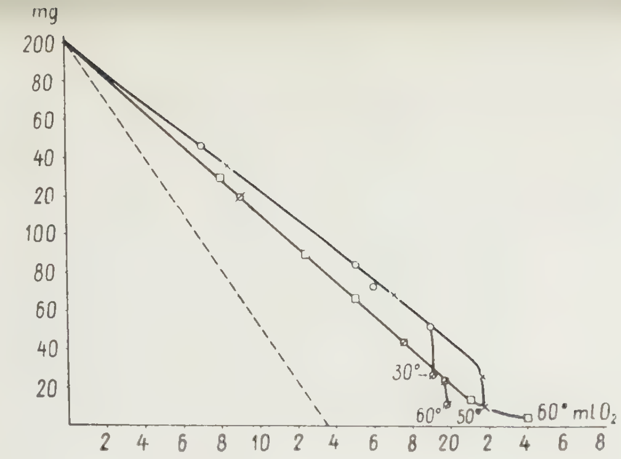


Fig. 24. Decrease of reducing power with 3 moles of NaOH, at various temperatures, plotted against oxygen uptake

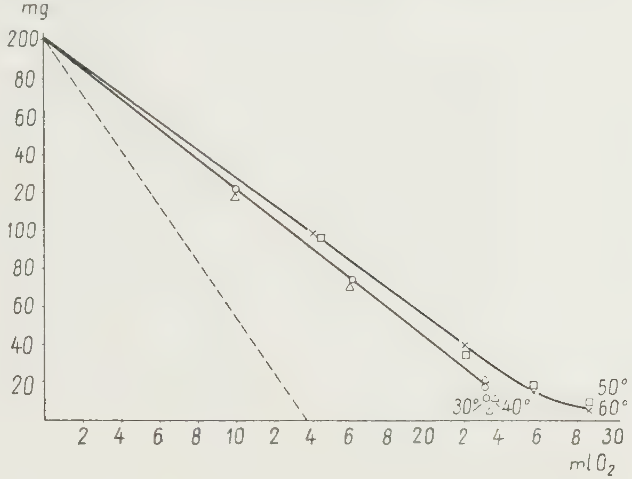


Fig. 25. Decrease of reducing power with 5 moles of NaOH, at various temperatures, plotted against oxygen uptake

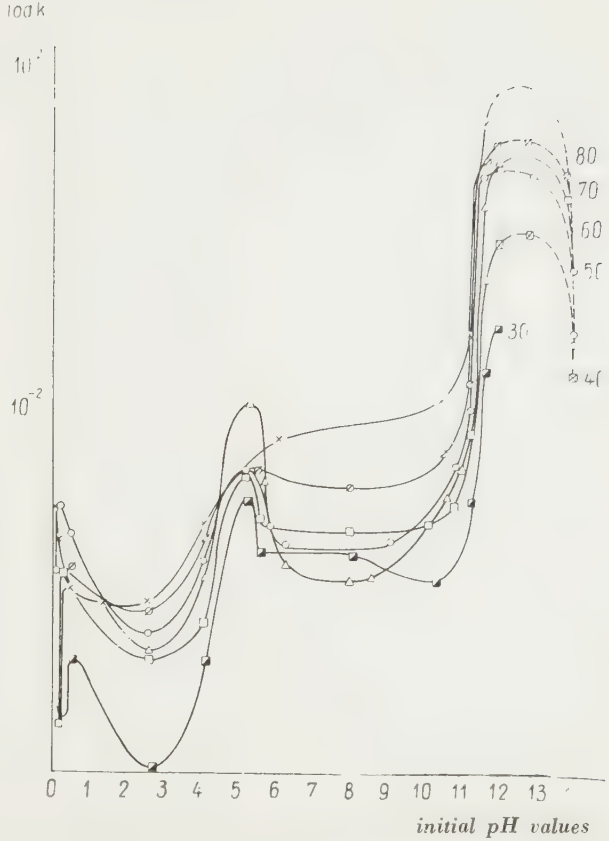


Fig. 26. Logarithmic values of the overall rate constant (k) of reaction at various temperatures, plotted against initial pH values

To a certain extent the curves are similar to those of processes which can be catalysed by acids and alkalies (curve *A*) with the difference, however, that a flat part appears between pH values 6 and 10. The process is doubtlessly catalysed both by acids and by alkalies. This may be interpreted as follows. When the solution contains (up to 60°) slightly more alkali than 1 mole, the oxidation to certain extent is irreversible, and leads to the formation of acid products, which already depress pH values at the start of reaction below the initial range. The rate of reaction will accordingly, also be reduced.

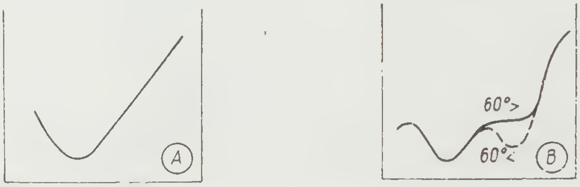


Fig. 27. A. Curves of processes catalysed by acids and alkalies. *B.* Curves of present experiments

In the region of initial pH values 0,3—5,3 the rise of temperature has the least effect on the reaction.

Thanks are due to Miss **Erzsébet Erdős** for carrying out the measurements.

SUMMARY

The oxygen uptake of ascorbic acid increases, on rising the temperature, in the complete region of (initial) pH values. This increase is different in the various regions of pH. The relative maximum of increase in oxygen uptake appears in the acid region (initial pH values 0,5 –3,0). The maximum oxygen uptake was observed with 3 moles of alkali, it ranged at 90° the triplicate of the value calculated to the degree of dehydroascorbic acid.

On the basis of the experimental results, oxidation up to 50° is almost reversible in the region of initial pH values 3,5—5,0. Advancing from this region to acid or alkaline regions, irreversibility appears at various extents. At 60° and above this temperature the process is only reversible in a smaller region (pH 4—5).

The overall rate constant of the decomposition of ascorbic acid increases by rising the temperature. This increase is correlated with pH values as well. In an alkaline medium the increase of ,,k'' was appreciably higher than in an acid one. The rise of temperature had the least effect on the reaction in the region of initial pH values 0,5—5,3.

LITERATURE

1. Z. Csűrös and J. Petró: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 135 (1955); Acta Chim. Hung. **7**, 199 (1955).
2. Z. Csűrös and J. Petró: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **8**, 137 (1956); Acta Chim. Hung. **14**, 95 (1958).
3. N. Michael and N. Kraft: Hoppe—Seyler's Z. physiol. Chem. **215**, 215 (1933).
4. E. G. Cox, E. L. Hirst and R. J. W. Reynolds: Nature **130**, 888 (1932).
5. Th. Sabalitschka and A. Prien: Pharm. Zhalle **82**, 133, 145 (1941).
6. N. Vogel: Chemie und Technik der Vitamine (Stuttgart) 1940. p. 128.
7. Th. Moll and H. Wieters: E. Merck's Jahresbericht **50**, 65 (1936).
8. N. Pien and N. Meinrath: C. r. hebd. séances Acad. Sci. **209**, 462 (1939).
9. W. A. Engelhardt and B. N. Bukin: Biochim. **2**, 587 (1937).

UNTERSUCHUNGEN MIT KATALYSATOREN, XVII.

Über Autoxydation von Ascorbinsäure als eine Funktion der Temperatur und des Ausgangswertes des pH

Z. CSŰRÖS und J. PETRÓ

(Institut für Organische Chemische Technologie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 29. September 1956

Zusammenfassung

Die Sauerstoffaufnahme von Ascorbinsäure wächst mit zunehmender Temperatur im ganzen Bereich des (Ausgangs-)pH-Wertes, u. zw. in jedem pH-Bereich in verschiedenem Maße. Die größte relative Zunahme der Sauerstoffaufnahme wurde im sauren Bereich (bei Ausgangswerten von pH 0.5—3,0) beobachtet. Die maximale Sauerstoffaufnahme wurde mit 3 Molekülen Alkali gemessen und betrug bei 90° den dreifachen Wert der bis zum Dehydroascorbinsäuregrad berechneten Menge.

Auf Grund der Untersuchungsergebnisse läuft die Oxydation bis 50° Temperatur im pH-Bereich 3.5—5.0 (Ausgangswerte) beinahe reversibel ab. Von diesem Bereich nach der sauren bzw. alkalischen Zone hin, kann man auf eine Irreversibilität von verschiedenem Ausmaß folgern. Bei 60° und darüber ist der Prozeß nur in einem engeren Bereich reversibel (pH 4—5).

Die Bruttokonstante der Abbaugeschwindigkeit der Ascorbinsäure wächst mit steigender Temperatur, aber diese Zunahme hängt auch vom pH-Wert ab. In alkalischem Medium ist die Zunahme von »*k*« wesentlich größer, als in einem sauren. Der Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Reaktion ist im Bereich pH 0,5—5,3 (Ausgangswerte) der schwächste.

ИССЛЕДОВАНИЯ С КАТАЛИЗАТОРАМИ. XVII.

Самоокисление аскорбиновой кислоты в зависимости от температуры и исходной величины pH

З. ЧЮРЁШ и Й. ПЕТРО

(Институт органическо-химической технологии Технического университета, г. Будапешт.)

Поступило 29 сентября 1956 г.

Резюме

Поглощение кислорода аскорбиновой кислотой увеличивается при повышении температуры во всем (исходном) диапазоне pH, при чем это увеличение в отдельных диапазонах pH различное. Самое большое относительное увеличение поглощения O_2 наблюдается в кислой зоне (исходное pH = 0,5—3,0). Максимальное поглощение кислорода измеряется 3 молями щелочи, и при 90°C оно равняется трехкратной величине, высчитанной до дегидроаскорбиновокислой ступени.

Согласно результатам исследований, окисление до 50°C проходит почти обратимо в исходном диапазоне pH, равном 3,5—5,0 ; отходя от этой области либо в щелочную, либо в кислую сторону, наблюдается необратимость различной степени. При 60 C и выше процесс является обратимым только в небольшом диапазоне pH (pH = 4—5).

Общая константа скорости разложения аскорбиновой кислоты увеличивается по мере повышения температуры, но это увеличение зависит от pH. В щелочной среде увеличение «к» значительно больше, чем в кислой ; влияние повышения температуры самое малое в исходном диапазоне pH = 0,5—5,3.

Prof. Dr. Zoltán Csűrös Budapest XI. Műegyetem

ANALYTICAL USE OF THE ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF SATURATED VAPOUR MIXTURES

Gy. Varsányi

(Department of Physical Chemistry, Technical University, Budapest, and Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received October 2, 1956*

Introduction

Methods of absorption spectroscopy have been used for more than half a century in analytical chemistry. The basis of its employment is the additivity of the molar extinction coefficients, which property holds true in most cases within the limits of error demanded from this method. The problems became more complicated when the determination of more components is required. This difficulty arises not on mathematical lines, because the increase of the components to be determined only augments the number of equations to be employed. but. in order to maintain the error of determination below the admissible limits, the determination of every component has to be performed by establishing the thesis of additivity in the form of an equation at a wave-length. where the spectrum of the respective component differs considerably from those of the other components. These so-called key-bands should be suitably selected, so that the molar extinction coefficients of the one component should be possibly greater than that of the other components, or, if this is not possible, none of the absorption curves of the other components should have a maximum at this place. Accordingly the situation is that : if we want to determine more components, the spectrum of the mixture should contain more key-bands, that is the spectrum must be more varied.

In the regions of electron excitation, that is in the visible and ultraviolet spectrum, in the case of solutions usually this condition is not accomplished, in consequence of the well-known intermolecular interactions. The spectrum of aromatic compounds in the ultraviolet region is also quite varied in the case of examination of the compounds in solution, the structure of the spectrum of the various compounds is, however, in most cases so comparable that the selection of key-bands usable for analytical purposes is only possible in special cases.

In the vibrational-rotational region, that is near to the infrared region of the spectrum, the possibilities are much more favourable. The pure vibrational structures of the spectra are not greatly disturbed by the molecular interactions, even in the condensed phase. The infrared spectrum of mixtures has been successfully employed to determine more than 10 components closed to each other sporadically ; this fact is demonstrated by numerous publications. In order to maintain the varied vibrational structure of the spectrum, even in the region of electron excitation, the materials have to be examined in vapour phase. If the material is, however, spectroscopically active in the ultraviolet region, even in this region well separable key-bands can be selected.

---

* Presented at the Second Congress of Hungarian Chemists (November 18, 1955).

Evaluation of vapour spectra

The moment of inertia of molecules composed of more atoms is so great that the vibrational bands turn rather narrow (the rotational lines are to be found in great closeness). So, to protect the vibrational structure, the slit of the spectrograph shall be narrowed to 0,02 mm instead of 0,50 mm regularly used in this region. Besides, in order to avoid too long exposures (because in the case of using a continuous source of light the illumination of the spectrum rapidly decreases in consequence of the diffraction phenomena appearing in such a narrow slit), the light had to be concentrated to the slit, and therefore the use of the Hüfner rhomb was eliminated. On the other hand, the use of comparative spectra had to be avoided, so that the measurement of the absolute extinctions was only possible in a complicated way, but this measurement proved also to be superfluous. Namely, the difference of log I values of adjacent points had been read on the spectra :

$$\log I_1 - \log I_2 = \log \frac{I_0}{I_2} - \log \frac{I_0}{I_1} . \tag{1}$$

(In an environment of magnitude of some Å the value of I_0 may be considered constant.) The above difference is just as proportional to the concentration as log I_0/I itself.

Determination of the composition of solution

The most simple method of examination of vapour spectra is the transillumination of the saturated vapour being in equilibrium with the mixture. In this case, supposing the vapour to be an ideal mixture (this supposition is allowed in case of vapour pressures under 1 atm.), the concentration of the vapour mixture can be determined. On this basis the composition of the liquid mixture may simply be determined, if the liquid mixture is ideal ; the basis for this determination is the Raoult and Dalton law. If the liquid mixture is not ideal, however, then only the activities of the individual components can be determined by this method :

$$a = \frac{y P}{p^0} \tag{2}$$

where y is the mole fraction of the respective component in the vapour phase, P is the total tension of the mixture, and p^0 is the tension of the respective component at the same temperature in pure state. In such a given case a particular difficulty arises, if not all the components are active in the ultraviolet region, because the total tension can not be unanimously determined. In the case of regular mixtures the computation may be carried out with the aid of the MARGULES equation, experimentally determining the activity coefficients. This method has been discussed in a previous paper [1]. If the mixture does not fulfil, however, the conditions of the regular mixtures, then a calibration table has to be prepared for all possible compositions.

The mixtures of isomers or compounds of similar chemical character can as well be considered ideal mixtures (according to experience, the mixture of various mono- and dihalogenated benzenes is nearly ideal). In the case of these ideal mixtures the method of computation can be simplified and the composition of liquid phase obtained as an immediate result of the analysis. So, it is possible to compute not only by the aid of the molar extinction coefficients, but with the absorption coefficient of the saturated vapour of the pure components having the same temperature as the mixture, on the basis of the following definitions :

the molar extinction coefficient is

$$\gamma = \frac{1}{c d} \log \frac{I_0}{I} \tag{3}$$

and the absorption coefficient is

$$\beta = \frac{1}{d} \log \frac{I_0}{I} \, . \tag{4}$$

According to the aforesaid, extinction differences have been measured in the vapour spectra ; therefore, in the above expressions $\Delta\gamma$ and $\Delta\beta$, respectively, as well as $\log I_1/I_2$ had to be written. Naturally, if the spectrum of the saturated vapour of the pure components has been examined not only at the same temperature but also with identical layer thicknesses, then the data employed in the analysis was simply $\log I_1/I_2$ instead of the absorption coefficient.

The vapour concentration of the pure components is as follows :

At a given temperature

$$c = \frac{p^0}{RT} \tag{5}$$

from this, using molar extinction coefficients:

$$\Delta\gamma = \frac{RT}{p^0 d} \log \frac{I_1}{I_2} \,. \tag{6}$$

The molar fractions of the vapour mixture can be computed by the aid of the equation system containing the equations of the following type:

$$\Sigma y_i (\Delta\gamma)_i = \frac{RT}{Pd} \log \frac{I_1}{I_2} \,. \tag{7}$$

On the basis of equations (3) and (4), using equation (5):

$$\Delta\gamma = \frac{\Delta\beta}{c} = \frac{RT}{p^0} \Delta\beta. \tag{8}$$

On the other hand, on the basis of the **Raoult** and **Dalton** law:

$$y\Delta\gamma = \frac{x p^0}{P} \Delta\gamma = \Delta\beta \frac{RT}{P} x \,. \tag{9}$$

Simplifying by RT/P, moreover using the same layer thickness when photographing the pure components and the mixture, equation (7) may be written in following form:

$$\Sigma x_i \left| \log \frac{I_1}{I_2} \right|_i = \log \frac{I_1}{I_2} \,. \tag{10}$$

If the mixture consists of n components, then in the equation system $(n - 1)$ equations of type (10) should be taken into consideration, because the molar fraction of the n-th component is given by means of the other molar fractions. In accordance with this fact the absorption differences ought to be measured in the spectrum at places $n - 1$ in number.

Decrease of error of determination

In contradiction to the aforesaid practice it is more advisable to evaluate the spectrum at more than one place. So the number of the equations is n, and the equation system becomes formally overdetermined, but the error of determination considerably decreases. This can be accounted for as follows:

1. If the number of the equations is $n - 1$, then the error of determination of the n-th component must involve that of all the other components. It is possible that these errors can compensate each other for the most part, but if the mixture deviates slightly from the ideal one, then the scatterings become of equal sign, and so a great error is made in determining the n-th component.

2. In compliance with clause 1, supposing $n - 1$ equations, the component of the highest quantity should be selected as the n-th component, because then the relative error of determination is least. On the other hand, if the mixture is not completely ideal, the tension of the very components being present in quantity, deviates to the greatest extent from the ideal, which still increases the error of determination of the n-th component.

In order to eliminate these components the right side of equation (10) is multiplied by an unknown factor k (the value of which equals to unity in the case of an accurate determination and a strongly ideal mixture) ; so the number of unknowns increases to n and accordingly the computation is performed with n equations. In compliance to this, absorption differences shall be read at as many parts of the spectrum as the number of components in the mixture. Also the measuring becomes more convenient as the temperature must be precisely controlled only while taking the spectra of the pure components, but on establishing spectra of mixtures, it must not be controlled. Namely, in the case of temperature fluctuations of one or two grades, the tension of the components with boiling points near to one another changes approximately proportionally, so that temperature differences manifest themselves only in factor k.

In using extinction differences the key-bands can be more suitably selected. Namely, using absolute extinctions, the error of the determinations is smallest, if at the place of the key-bands (analytical points) only one component has a substantial absorption, because the errors of determination of the various components influence each other the least in such a case. The realization of this is seldom possible. When using extinction differences it is not necessary, however, that the other components have no considerable extinction : it is sufficient if at the place of the selected analytical pair of points the absorption of only one component alters to a great extent. If a place can not be found where the extinction of none of the other components change considerably, the principle of selection should be that the extinction of the other components should change in the opposite direction. So the error deriving from the determination of another component (this error is not neglibigle if at the place of the analytical pair of points in question the extinction of the other component changes considerably as well (causes a scattering from the real value of identical direction although not proportional which, considering that all of the components n are determined separately, has the result that the sum of molar fractions deviate from the unity in the same direction (the sum of molar fractions obtained by calculation is the factor k). The composition to be arrived at as the result of the analysis can be obtained by dividing by k; in this way the errors are partly compensated.

Use of the method for the simultaneous determination of six components

The described method has so far been successfully employed for the simultaneous determination of naphthalene and tetralin, dissolved in saturated hydrocarbons [1], isomers of cresol, isomers of fluoro-nitrobenzene [2], isomers of chloroflouro- and bromofluorobenzene, as well as of isomers of chlorofluorobenzene, benzene, fluorobenzene and chlorobenzene, and in another mixture, respectively, of isomers of bromofluorobenzene, benzene, fluorobenzene and bromobenzene (6-6-components).

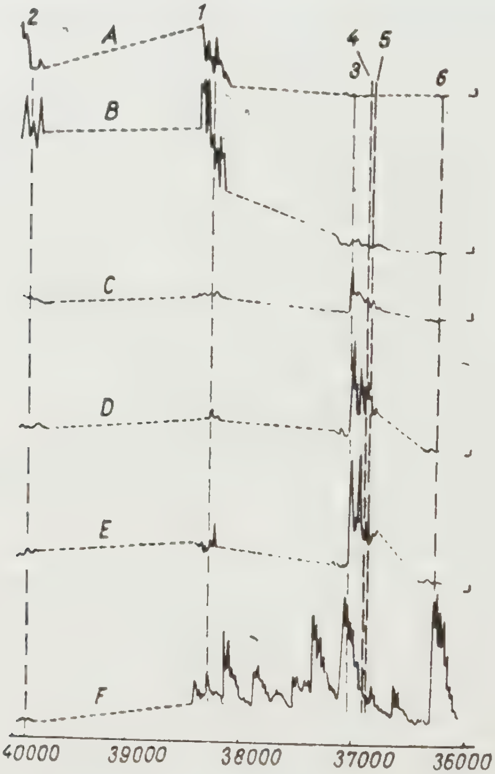


Fig. 1. *A:* benzene *B:* fluorobenzene, *C:* chlorobenzene, *D:* o-chlorofluorobenzene, *E:* m-chlorofluoro-benzene, *F:* p-chlorofluorobenzene

The spectra of the isomers of chlorofluorobenzene, fluorobenzene and chlorobenzene are shown, together with the selected analytical pairs of points, in Figure 1.

The selected pairs of analytical points were as follows (the component the extinction of which considerably changes at the respective place is in brackets).

Table I

Chlorinated Mixture

1. (Benzene)	38289—38306 cm^{-1}
2. (Fluorobenzene)	39752—39792 ,,
3. (Chlorobenzene)	37052—37064 ,,
4. (o-Chlorofluorobenzene	36896—36918 ,,
5. (m-Chlorofluorobenzene)	36871—36896 ,,
6. (p-Chlorofluorobenzene)	36281—36301 ,,

Brominated Mixture

1. (Benzene)	38289—38306 cm^{-1}
2. (Fluorobenzene)	39752—39792 ,,
3. (Bromobenzene)	36997—37017 ,,
4. (o-Bromofluorobenzene)	36981—37017 ,,
5. (m-Bromofluorobenzene)	36893—36845 ,,
6. (p-Bromofluorobenzene)	36247—26272 ,,

Table II

$$\log \frac{I_1}{I_2} \times 10^2$$

Analytical pairs of points	1	2	3	4	5	6
Benzene	38	1,8	0	—0,5	0,4	—1,0
Fluorobenzene	—12,0	52,9	0,9	—4,2	—1,1	0,5
Cl-benzene	0,9	1,1	54,5	—0,6	0,9	0,9
o-ClF-benzene	7,6	—2,8	7,0	51,5	—24,5	0,0
m-ClF-benzene	3,0	7,3	—2,4	2,5	59,4	0,5
p-ClF-benzene	—6,5	0,6	—36,5	0,2	—9,3	123,0

Table III

$$\log \frac{I_1}{I_2} \times 10^2$$

Analytical pairs of points	1	2	3	4	5	6
Benzene	98,3	3,0	0,8	0,4	0,8	0,3
F-benzene	—30,4	134,0	20,9	—19,6	—0,6	—1,5
Br-benzene	0,5	0,4	30,8	17,25	0,5	—1,3
o-BrF-benzene	0,1	1,1	34,3	151,0	5,5	1,1
m-BrF-benzene	—6,2	—3,2	—0,1	12,4	131,0	—0,2
p-BrF-benzene	2,2	—0,6	—11,3	16,1	9,9	127,1

In the above mixtures the error of determination of each component was ± 1 absolute mole per cent.

The measured extinction differences are shown in log I_1/I_2 units, at a temperature of 12° C; layer thickness: in case of the chlorinated mixture: 2,2 cm, brominated mixture: 5,3 cm.

SUMMARY

The ultraviolet spectra of the vapour of aromatic and some other unsaturated compounds are usually more varied than the infrared spectrum. Therefore these spectra are excellently suitable for analytical purposes. When evaluating vapour spectra, among others, two important circumstances should be considered:

1. In order to protect the varied vibrational structure, the slit of the spectrograph should be narrowed to one 20-th—25-th of the usual width. So, when too long exposures are to be avoided, the simultaneous taking of the comparative spectrum, must be omitted. Thus, absolute extinctions can not be measured. Instead, extinction differences of adjacent places had been used as data for analysis, because these differences are also proportional to the concentration.

2. The vapour composition is obtained as the result of analysis.. In the case of ideal mixtures, on the basis of the Raoult and Dalton law, the composition of the liquid mixture can be calculated if one knows the tensions of pure components. In the case of regular mixtures, on determining the activity coefficients experimentally, the calculation can be performed with the the aid of the Margules equation [1]. In ideal mixtures as *e. g.* in mixtures of isomers which can be considered ideal, instead of calculating the molar extinction coefficients with the optical densities measured under identical circumstances (temperature and layer thickness), the composition of the liquid is directly obtained.

The reliability of the analysis depends on the possibility of selecting suitable key-bands. Two adjacent places should so be chosen, that the extinction of one component should suddenly change between the two places, but the extinction of the other components to be determined should change only slightly or in the opposite direction. If the problem requires, the results of the vapour spectra may be combined with the data of the solution spectrum, as *e. g.* in the case simultaneous determinations of naphthalene and tetralin and isomers of fluoro-nitrobenzene.

The described method has so far been successfully employed for the simultaneous determination of naphthalene and tetraline dissolved in saturated hydrocarbons, isomers of cresol, isomers of fluoro nitrobenzene, isomers of chlorofluoro- and bromofluoro benzene, as well as of isomers of chlorofluorobenzene, benzene, isomers of fluorobenzene, chlorobenzene and bromobenzene (6—6 components).

LITERATURE

1. Gy. Varsányi: Acta Chim. Hung. **5**, 355 (1955).
2. Gy. Oláh, A. Pavláth, I. Kuhn, Gy. Varsányi: Acta Chim. Hung. **7**, 431 (1955).

ÜBER DIE ANALYTISCHE VERWENDUNG DER ULTRAVIOLETTEN ABSORPTIONSSPEKTREN VON GESÄTTIGTEN DAMPFGEMISCHEN

Gy. Varsányi

(Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest, und Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 2. Oktober 1956

Zusammenfassung

Die ultravioletten Absorptionsspektren der Dämpfe von aromatischen und einigen ungesättigten Verbindungen sind im allgemeinen viel mannigfaltiger als die infraroten Spektren. Diese Eigenschaft ermöglicht die Anwendung der ultravioletten Spektren in der Analytik. Bei der Auswertung von Dampfspektren muß man unter anderen zwei wichtigen Tatsachen berücksichtigen.

1. Der Spalt des Spektrographen muß auf ein 20—25-stel Teil der gewöhnlichen Spaltbreite vermindert werden, um die mannigfaltige Vibrationsstruktur zu behalten. Wenn man zu langen Expositionszeiten vermeiden will, muß auf die gleichzeitige Aufnahme eines Vergleichsspektrums verzichtet werden. Daraus folgt, daß die Werte der absoluten Extinktionen unmessbar sind. Bei der Analyse wurden daher die Extinktionsunterschiede einander naheliegender Punkte angewendet, die auch mit der Konzentration in Proportion stehen.

2. Die Analyse ergibt die Zusammensetzung der Dämpfe. Bei idealen Gasgemischen kann die Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches auf Grund des Raoult- bzw. Dalton-Gesetzes in Kenntnis der Tensionen der reinen Komponenten berechnet werden, während im Falle regulärer Gemische bei der experimentellen Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten die Margulessche Gleichung verwendet wird [1]. In idealen Gemischen, wie die Gemische von Isomeren, kann man statt den molaren Extinktionskoeffizienten mit den unter gleichen Umständen (Temperatur und Schichtendicke) gemessenen optischen Dichten rechnen, um unmittelbar die Zusammensetzung der Flüssigkeit zu erhalten.

Die Genauigkeit der Bestimmungen hängt von der Möglichkeit der Auswahl der entsprechenden Grundbanden ab. Die beiden, einander naheliegenden Punkte sollen solcherweise ausgewählt werden, daß die Extinktion der einen Komponente zwischen den beiden Punkten eine sprunghafte Änderung aufweise, während die Extinktionen aller anderen Komponenten eine entgegengesetzte, oder gar keine Änderung erleiden sollen. Wenn es das behandelte Problem erfordert, können die Ergebnisse der Dampfspektren mit den Angaben der Lösungsspektren kombiniert werden, wie z. B. im Falle der gleichzeitigen Bestimmung von Naphthalin und Tetralin bzw. Fluornitrobenzol-Isomeren.

Die geschilderte Methode wurde bisher erfolgreich bei der Bestimmung von in gesättigten Kohlenwasserstoffen gelöstem Naphthalin und Tetralin, Kresolisomeren, Fluornitrobenzol-Isomeren, Chlorfluor- bzw. Bromfluorbenzol-Isomeren, ferner bei der Bestimmung von Chlorfluorbenzol-Isomeren, Benzol, Fluorbenzol und Chlorbenzol, sowie von Bromfluorbenzol-Isomeren, Benzol, Fluorbenzol und Brombenzol (6—6 Komponenten) nebeneinander mit gutem Erfolg angewendet.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВЫХ СМЕСЕЙ В АНАЛИТИКЕ

ДЬ. ВАРШАНЬИ

*(Кафедра физической химии Технического университета, г. Будапешт,
и Центральный химический исследовательский институт Венгерской Академии Наук, г. Будапешт)*

Поступило 2 октября 1956 г.

Резюме

Ультрафиолетовый спектр паров ароматических и некоторых иных непредельных соединений, как правило, значительно более разнообразен, чем инфракрасный спектр. Вследствие этого указанные спектры весьма удобны для аналитического применения. При оценке спектров паров необходимо обратить внимание — между прочим – на следующие два важных обстоятельства:

1. В интересах сохранения разнообразной вибрационной структуры щель спектрографа необходимо сузить до 20—25-ой доли обычного размера. В результате этого — если не желаем применять чрезвычайно длительное время экспозиции — необходимо отказаться от одновременного снятия сравнительного спектра. Вследствие этого нельзя измерять абсолютные экстинкции. Таким образом в качестве данных анализа вместо абсолютных экстинкций пользуются разницей экстинкций близких мест, которые также пропорциональны концентрации.

2. В результате анализа получается состав паров. В случае идеальных смесей на основании закона Рауля и Дальтона, с учетом упругости чистых компонентов можно высчитать состав смеси жидкостей. При экспериментальном определении коэффициентов активности в случае правильных смесей, расчеты проводятся с помощью уравнения Маргулеса (Acta Ac. Sc. Hung. 1955). Если в случае идеальных смесей, — какими могут считаться смеси изомеров, — в расчетах вместо молярных коэффициентов экстинкции применяют показатели оптической плотности, измеренные в одинаковых условиях (температура и мощность слоя), то получают непосредственно состав жидкости.

Точность анализа зависит от возможности выбора соответствующих основных полос. Два близких места необходимо выбрать таким образом, чтобы экстинкция одного компонента изменялась скачкообразно между двумя выбранными местами, но экстинкция остальных определимых компонентов должна изменяться только незначительно, или даже в противоположное направление. Результаты спектров паров — в случае надобности — можно скомбинировать с данными спектра жидкостей, как например при одновременном определении нафталина-тетралина и изомеров фторнитробензола.

Описанный метод с успехом применялся автором при одновременном определении растворенных в насыщенном углеводороде изомеров нафталина и тетралина, крезола, фторнитробензола, хлорфтор- и бромфторбензола, а также изомеров хлорфторбензола, бензола, фторбензола, хлорбензола и изомеров бромфторбензола, бензола, фторбензола и бромбензола (6-ти компонентные смеси).

Dr. György Varsányi Budapest XI. Stoczek u. 2.

OXIDATION OF SUGAR ALCOHOLS BY CHLORINE, IV.

ISOLATION OF D-MANNOSE AND D-FRUCTOSE FROM THE OXIDATION MIXTURE OF D-MANNITOL

R. Bognár and L. Somogyi

(Institute of Organic Chemistry, L. Kossuth University, Debrecen)

Received February 16, 1957

In earlier communications [1, 2, 3] we reported on the oxidation of simple sugar alcohols by chlorine in an aqueous solution at temperatures of about 10°, in the absence of catalysts or buffers. Investigations carried out by us so far, mainly in an analytical direction, showed that the principal products of the complicated and manifold oxidation process are aldehydic and ketonic sugars with carbon numbers identical with that of the sugar alcohol, further aldonic and keto-aldonic acids. The usual catalysts did not appreciably affect oxidation by chlorine. Ultraviolet irradiation, in turn, significantly accelerated the reaction (by about 50-times) and afforded many more compounds of acid nature, showing endiol reaction, than reaction carried out in diffuse light without ultraviolet irradiation.

As oxidation by chlorine gives relatively good yields and the most part of the formed products converted into simple reducing sugars and, respectively, of sugar derivatives, we aimed to develop from this reaction a method suitable for purposes of preparation in the practice.

The results of the present experiments conducted in this direction may be summarized as follows.

The first step consisted in evolving a favourable method for the preparation of an aldehydic sugar, D-mannose and a ketonic sugar, D-fructose, from D-mannitol.

On adequately choosing conditions of oxidation by chlorine, the ratio of aldehydic sugar to ketonic sugar can be appreciably shifted in the oxidated mixture, in favour of any of the products. In accordance to our earlier investigations [2], aldehydic sugars are more readily further oxidized under conditions of oxidation by chlorine applied in the present experiments, to one or more compounds of acidic nature, than ketonic sugars do, as theoretically expected. Namely, ketonic sugars oxidate and form more slowly, and repeated oxidations are required to attain the maximum yields. Therefore, in experiments aimed at preparing D-mannose, oxidation was carried out by only one (or in another case by two) chlorinations allowing the process to proceed at low temperature (4—15°) for long periods (3 to 5 days in each instance).

When, however, D-fructose was to be prepared, oxidation was conducted at slightly higher temperatures (4—20°) and for shorter periods (only one day). In this case the solution of mannitol was chlorinated consecutively nine times.

In this way, by only one oxidation by chlorine about 80—82% of the mannitol oxidized (35—37%) was converted into aldehydic sugar and 11—12% into ketonic sugar, according to analytical results. By two consecutive oxidations by chlorine about 41% of the amount of oxidized mannitol (49%) was converted into aldehydic and 34% into ketonic sugar, whereas by nine consecutive oxidations only 23,5% of the amount of oxidized mannitol (52,5%) was converted into aldehydic and 49% into ketonic sugar.

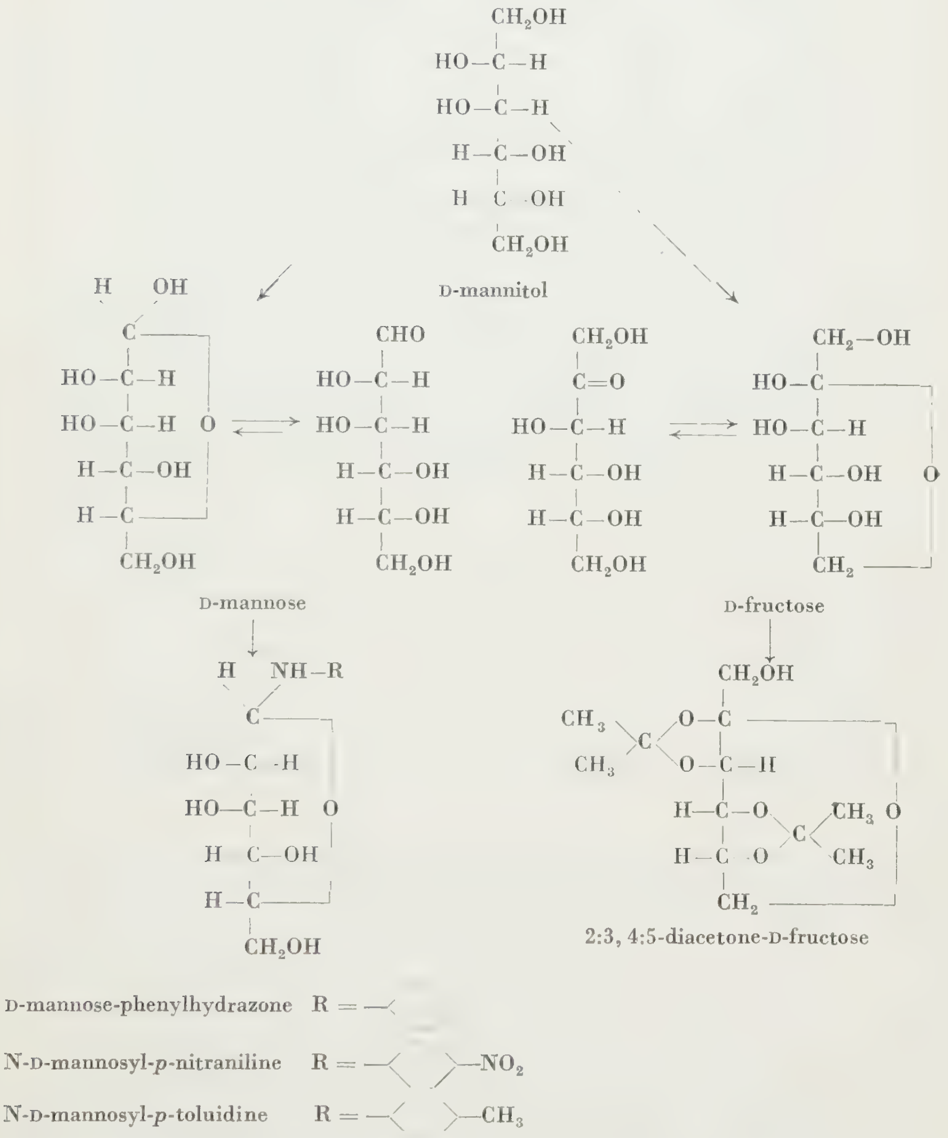
	Quantity of mannitol converted %	"Rotatory power" of oxidized mixture	Aldehydic sugar %	Ketonic sugar %
One oxidation	35—37	$[\alpha]_D = -34°$	80—82	11—12
Two oxidations	49	$[\alpha]_D = -56{,}7°$	41	34
Nine oxidations	52,5	$[\alpha]_D = -65{,}6°$	23,5	49

Note. Above values are of an informative nature since by-products of oxidation of so far uncleared structure interfere to a certain extent with analytical determinations. The quantity of mannitol converted is given on the basis of analytical data of the content of total reducing sugars + oxidized products of acid nature. Values of "rotatory power" refer to the content of total reducing sugars determined in the oxidized solution and expressed as glucose.

The technique of oxidations, of treatment of the oxidized mixture and of the analysis and isolation of products was as follows.

Oxidation. Gaseous chlorine was led at a temperature between 0 and 4° in a 10% by weight solution of D-mannitol, until the attained weight increase was about 30—35%, referred to the initial weight of mannitol. After allowing the jellylike solution containing chlorine-octahydrate to stand for 1, 3 and 5 days, respectively, at 4, 15 and 20°, the introduction of chlorine was repeated.

Treatment of mixture. The following determinations were carried out in solutions free from chlorine and from chloride ions and mannitol, respectively. Content of total reducing sugars by the FEHLING—BERTRAND method (data expressed as glucose). Content of aldehydic sugars by the WILLSTÄTTER—SCHUDEL method (*cf.* statements in earlier communications). Content of ketonic sugars calculated by subtracting the aldose content from the content of total reducing sugars expressed as glucose. Content of aldonic acid and keto-aldonic acids, respectively, on the basis of the difference between total acidity of solution and content of chloride, expressed as gluconic acid. Content of keto-aldonic acids and pentose, respectively, by the TOLLENS method, expressed as pentose. The low values obtained for keto-aldonic acids makes it probable that no essential error is committed by determining the content of ketonic sugar by calculation. The so-called "specific rotation" of the solution was referred to the contents of total reducing sugars expressed as glucose.



D-mannitol

D-mannose

D-fructose

2:3, 4:5-diacetone-D-fructose

D-mannose-phenylhydrazone

N-D-mannosyl-*p*-nitraniline

N-D-mannosyl-*p*-toluidine

Isolation of products.

a) D-mannose was isolated from the mixture oxidized, once or twice, in the form of a poorly soluble phenyl hydrazone and of aryl D-mannosylamine derivatives prepared with various arylamines [3]. The pure mannose phenylhydrazone obtained ranged about 40 and 22%, respectively, of the contents of aldehydic sugar of the oxidation mixture. D-mannose was prepared from mannose phenyl hydrazone at yields exceeding 80%.

The mother liquor of mannose phenylhydrazone proved to be strongly levorotatory, due to the relative enrichment of ketonic sugars, D-fructose, etc. Glucose phenylosazone may be precipitated by phenylhydrazine. The residual mother liquor yet contains a reducing substance of strong levorotatory power of unknown nature, the investigation of which is in progress.

Preparation of N-glycosides by *p*-nitraniline and *p*-toluidine proved to be the best method of isolation of D-mannose as aryl-D-mannosylamine.

The oxidation mixture free from chloride ions and mannitol was evaporated, the aqueous solution converted into a methanolic one, and the operations carried out in the presence of hydrochloric acid and ammonium chloride, respectively. N-D-mannosyl *p*-nitraniline was obtained in a yield of 66,8 and 45,0%, respectively, referred to contents of aldehydic sugar, with pure product, the yields were 43 and 30%, respectively. As regards N-D-mannosyl *p*-toluidine, yields ranged 78 and 42%, respectively, referred to contents of aldehydic sugar, and 46,7 and 33,6% with pure product.

b) From the nine-times chlorinated mixture D-fructose was isolated in the form of the known 2 : 3, 4 : 5-diacetone D-fructose. The reaction was conducted in a medium of waterfree acetone in the presence of concentrated sulphuric acid [4].

Diacetone-D-fructose was obtained by this method in yields of 62,2 (in purified state 59,5%), referred to the ketose contents of the oxidized mixture, and of 27,6% (in purified state 26,4%), referred to converted mannitol.

Further studies on the oxidation of sugar alcohols by chlorine are now in progress.

The authors express their thanks to the Hungarian Academy of Sciences for sponsoring the present investigations. Thanks are due to Mrs. S. Maller for carrying out the analyses required.

Experimental

I. *Twice repeated oxidation of mannitol by chlorine*

Gaseous chlorine in diffuse light was led into the 10% by weight aqueous solution of 100,0 g of mannitol, until the weight increase attained 35 g. The jelly-like mixture containing chlorine octahydrate was allowed to stand at 0—4° for 20 hours, at 4—8° for 30 hours, at 8—12° for 16 hours and finally at 12—20° for 30 hours, in a flask closed with a stopper equipped with a capillary tube. After standing for about three days, chlorine disappeared for the most part, and the jelly-like chlorohydrate decomposed. One ml of this solution contained 27,5 mg total reducing sugar (by the Bertrand method) expressed in glucose.

The second oxidation was similarly carried out. After removing chlorine from the mixture by a current of air the analytical data and. respectively, the composition, of the mixture (992 m) were :

Reducing sugars by the Bertrand method expressed as glucose	37,53 g
Content of aldoses by the Willstätte—Schudel method	20,45 g
Content of ketoses by calculation (Reducing sugars minus aldoses)	17,08 g
Content of aldonic acids and, respectively, of ketoaldonic acids expressed as gluconic acid, on the basis of the difference between total acidity and content of chlorides	11,66 g
Content of pentoses and, respectively, of ketoaldonic acids (etc.) expressed as pentose, by the Tollens method	10,25 g

“Specific rotation” of the mixture, referred to the contents of reducing sugars expressed as glucose : $[\alpha]_D = -56{,}7^\circ$

Removal of chlorine and mannitol from the oxidation mixture

The oxidation mixture (860 ml) was neutralized by Ag_2CO_3 (to congo-red) under cooling by ice and stirring, allowed to stand for 30 minutes, silver salts removed and washed with water (100 ml). Dissolved silver salts were precipitated from the combined filtrates by hydrogen sulphide, the pure filtrate concentrated under reduced pressure in a carbon dioxide atmosphere to about 300 ml then 450 ml 99% ethanol added in small portions. Non-oxidized, unchanged mannitol began to precipitate. On allowing it to stand overnight, the precipitated crystals were filtered by suction. Recovery: 32 g of mannitol. The mother liquor was concentrated to about 100 – 150 ml as previously described. On adding 500 ml waterfree ethanol, further 6 g of mannitol precipitated. Total recovery : 38 g (about 44%) of unchanged, non-oxidized mannitol.

Data of “solution I” (625 ml) free from chlorides and mannitol obtained in this way were :

		Percentage referred to content of total solution (860 ml)
Content of “total reducing sugars” (as glucose)	31,41 g	96,5%
Content of “aldoses”	16,31 g	92,0%
Content of “ketoses”	15,10 g	102 %
Content of “aldonic and keto-aldonic acids”	7,78 g	77 %
Content of “pentoses”	0,8 g	90 %

$[\alpha]_D = -57^\circ$ (referred to contents of reducing sugars expressed as glucose)

Processing of the oxidation mixture (“Solution I“) free from chlorides and mannitol

a) *Separation of mannose as phenylhydrazone*

A portion (101 ml) of the solution I (625 ml) free from chlorides and mannitol (with a content of reducing sugars 5,08 g and of aldohexose 2,64 g) was liberated from alcohol under reduced pressure in a current of carbon dioxide, by repeated addition of water and by repeated evaporations. Then 180 ml aqueous solution was prepared, 4,6 ml phenylhydrazine and 10 ml 25% acetic acid added, the mixture allowed to stand for 90 minutes in a nitrogen atmosphere in a dark place, the precipitated mannose phenylhydrazone filtered, washed with water, then with some 5% acetic acid and dried in a vacuum desiccator. yield : 2,62 g of hydrazone (66,25% referred to “aldose”-content). On recrystallizing from hot water in the presence of some ammonia and pulverized zinc, then from 60% ethanol, yield 0,86 g (22%), m. p. 198°. On admixture with authentic mannose phenylhydrazone, the mixture showed no depression of melting point.

b) *Preparation of* D*-mannose from the phenylhydrazone obtained*

The mixture of 0,55 g mannose phenylhydrazone, 0,44 g benzaldehyde, 4,8 ml 96% ethanol and 2,75 ml water was gently boiled for 5 hours, allowed to stand for a day, the precipitated benzaldehyde phenylhydrazone filtered, alcohol removed from the filtrate under reduced pressure and the aqueous residue, on the addition of a little water, shaken three times with 7 ml portions of ether. The aqueous phase was clarified by active carbon, evaporated under reduced pressure and the water removed by repeated distillations with waterfree ethanol. The obtained gum, on seeding by D-mannose, solidified to a crystalline mass. After addition of 1 ml of 96% ethanol, a product was obtained which could be readily spread and, on allowing it to stand for two days, was easily filtered to yield 0,30 g (83%) of mannose, m. p. 126—128°. No depression of m. p. was observed on admixture of authentic D-mannose. $[\alpha]_D = +17{,}8°$ (in water). This value did not change in 90 minutes.

c) *Further examination of the mother liquor of mannose phenylhydrazone obtained in experiment* a);

Mother liquor of crude mannose phenylhydrazone obtained in experiment *a)* was made alkaline with ammonium hydroxide to pH 8, shaken over four times with 25 ml portions of ether, the aqueous phase evaporated under reduced pressure in a current of carbon dioxide to about 30—35 ml, the solution (of a pH value 6,0) treated with 25 ml ethanol, 6 ml benzaldehyde and 0,75 ml glacial acetic acid, the mixture boiled for 4,5 hours, benzaldehyde phenylhydrazone precipitated from the cool filtered liquid (2,4 g), the filtrate concentrated under reduced pressure in a current of carbon dioxide to about 30 ml, the concentrate was shaken with benzene, then with ethyl acetate and finally with ether, when warm clarified by active carbon, completed to 50 ml and analysed.

Content of reducing sugars 1,83 g [= 36% of the contents of reducing sugars (36,2%) in 101 ml of the original solution].

Content of "pentoses" 0,071 g [= 55% of the pentose content of 101 ml of the original solution]

$[\alpha]_D = -91{,}8°$ (referred to contents of reducing sugars expressed as glucose).

Then 15 ml of above mentioned solution (containing 0,55 g of total reducing sugars) was treated with a mixture of 1,61 ml phenylhydrazine and 3,5 ml 25% acetic acid, heated on the water bath for 80 minutes, allowed to stand overnight, the precipitated yellow crystals filtered, washed three times with acetone and twice with 0,5 ml portions of 30% ethanol. Yield : 0,6 g (54,7%) of glucose phenylosazone, m. p. 206°, which could be converted into *D*-glucose phenyl osotriazol by the known method. On admixture with authentic glucose phenylosazone, the product did not show depression of m. p.

The aqueous filtrate of glucose phenylosazone was shaken, as previously described, with organic solvent, clarified, etc. and analysed. Content of reducing sugars 0,22 g. $[\alpha]_D = -112{,}5°$. (Up to the present, no particulars are known of this substance of high negative rotatory power).

d) *Isolation of N-mannosyl p-nitraniline*

105 ml of "solution I" free from chlorides and mannitol (containing 5,28 g total reducing sugars, 2,75 g aldoses), was evaporated under reduced pressure in a current of carbon dioxide and its water contents was subsequently removed by distillation with butanol and with methanol. Then 5,3 g p-nitraniline dissolved in 25 ml methanol and 0,06 ml concentrated hydrochloric acid were added and boiled for 15 minutes. On cooling, 2,05 g of a crystalline product (referred to aldose content : 44,9%), m. p. 205° precipitated. Recrystallising from 80% methanol, yield : 1,38 g (30,2%) of a substance with m. p. 212°, which, on admixture with authentic D-mannosyl *p*-nitraniline [5] did not show depression of m. p.

e) *Isolation of N-mannosyl p-toluidine*

150 ml of "solution I" free from chlorides and mannitol (containing 7,28 g reducing sugars and 3,94 g aldoses) was evaporated and treated as under *d)*. On dissolving the residue in 15 ml methanol, it was mixed with 0,3 g ammonium chloride and 4,6 g p-toluidine dissolved in 10 ml methanol, and allowed to stand for 18 hours at room temperature. The mixture turned dark quickly, and precipitation of crystals began. After 18 hours, the precipitated crystals were filtered, washed with some methanol, then with ether. Yield : 2,45 g of almost white needle crystals (referred to aldose content : 42%) which, on recrystallisation from 85% methanol afforded 1,95 g (referred to aldose content : 33,6%) product of m. p. 174° (decomposition) ; $[\alpha]_D = -144{,}5°$ (in pyridine). On admixture with authentic N-D-mannosyl *p*-toluidine [6] no depression of m. p. was observed.

II. Single oxidation of mannitol by chlorine

Gaseous chlorine (35 g) was introduced at a temperature between 0 and 4° into the 10% by weight solution of 100 g mannitol and the mixture allowed to stand at 8° for 6 hours, at 12—16° for 36 hours and at room temperature for 2 days. The mixture was treated further as in experiment I, Cl-ions being removed and non oxidized mannitol separated (47 g). Ethanolic "solution II" contained 28 g of total reducing sugars, including 23,9 g of aldehydic sugars. $[\alpha]_D = -34{,}4°$.

Separation of mannose phenylhydrazone

750 ml of the previously mentioned ethanolic solution free from chlorine and mannitol (containing 18,2 g of total reducing sugars and 15,5 of aldohexoses) was converted into 300 ml aqueous solution and mannose phenylhydrazone precipitated by adding a mixture of 17 ml phenylhydrazine base and 18,5 ml 25% acetic acid. The crude product (28,2 g ; m. p. 189—192°) afforded, on recrystallisation from 60% ethanol, 9,41 g of pure substance, m. p. 198° (yield 34,5% referred to content of total reducing sugars, 40,4% referred to content of aldohexose).

Mannose was liberated from 2,0 g of the pure product by the above described technique. Yield : 1,18 g (88,5%) of mannose, m. p. 128—131° ; $[\alpha]_D = +26,2°$ (in water, c = 3,9). after 18 hours +24.5° ; after 48 hours +17,1°.

N-D*-mannosyl p-nitraniline*

50 ml of "solution II" (containing 1,21 g total reducing sugars, 1,03 g aldohexoses) was converted into 30 ml of methanolic solution, 1,5 g *p*-nitraniline was added, boiled for 10 minutes, neutralised by a little sodium hydrogen carbonate, and the volume concentrated to 2/3 of the original. A yellow powder-like substance precipitated. On filtering by suction and washing with some ethyl acetate, 1,75 g of crude product (m. p. 207°) was obtained. Recrystallisation from about 100 ml of 85% methanol afforded 0,96 g of pure substance, m. p. 218° (yield referred to content of total reducing sugars 66,8% crude and 36,6% pure product, referred to content of aldohexoses 78,5 and 43,0%, respectively).

N-D*-mannoyst p-toluidine*

100 ml of "solution II" (containing 2,45 g total reducing sugars, 2,07 g aldohexoses) free from solvent was dissolved in 15 ml methanol, then 0,08 g ammonium chloride and 1,5 g toluidine added and the mixture allowed to stand for 7 hours at room temperature. The precipitated white crystals (2.42 g : m. p. 164—166°) afforded, on recrystallisation from 85% methanol. 1,45 g of pure product, m. p. 174 -175°. On admixture of authentic N-D-mannosyl *p*-toluidine. no depression of m. p. was observed. Yield referred to content of total reducing sugars 67% (crude product) and 40% (pure product), referred to content of aldohexoses 78% and 46,7%, respectively.

III. Nine consecutive oxidations of mannitol by chlorine

Gaseous chlorine was introduced, at a temperature between 0 and 4°, into a solution of 75 g of D-mannitol in 675 ml of water until the weight increase attained was about 25 g. Then the jelly-like reaction mixture of chlorohydrate contents was allowed to stand overnight at 14—15° and its reducing power determined according to **Bertrand**, after decomposition of the chloro-octahydrate. The treatment with chlorine was repeated in an identical way, until no increase of reducing power was observed. The oxidation mixture was allowed to stand in a room with diffuse daylight, where the introduction of chlorine also was carried out. On the tenth day of oxidation (subsequent to nine consecutive treatments with chlorine) the rise of reducing power ceased (at this point 1 ml of solution contained 52,2 mg of reducing sugars expressed as glucose, determined by the **Bertrand** method). On removing gaseous chlorine from the solution (730 ml) by a current of air, the following determinations were accomplished :

Content of reducing sugars as glucose, by the **Bertrand** method ...	38	g
Content of aldose by the **Willstätter—Schudel** method	12,4	g
Content of ketose by calculation, on the basis of both previous values ..	25,6	g
Content of aldonic and, respectively, of keto-aldonic acids, on the basis of the difference between total acidity and chloride content	14,45	g

$$[\alpha]_D = \frac{-6,85 \cdot 100}{2 \cdot 522} = -65,6°$$ (referred to content of reducing sugars expressed as glucose).

Chloride ions were removed from 700 ml of the solution by using silver carbonate (taking 1,25-fold amount of the value calculated) as described under I, Ag ions precipitated, the filtrate concentrated under reduced pressure in a hydrogen current and unchanged mannitol precipitated by ethanol (recovery : 18,8% of initial mannitol amount). The concentrated mother liquor was completed to 100 ml with ethanol. Analytical data of the oxidized mixture prepared in this way are as follows ("solution III").

Content of total reducing sugars expressed as glucose 32,1 g (88,1%, referred to a proportional amount of solution containing Cl ions and mannitol)

Content of aldohexoses 9,33 g (78,5%, referred to a proportional amount of solution containing Cl ions and mannitol)

Content of ketoses 22,77 g (92,8%, referred to a proportional amount of solution containing Cl ions and mannitol)

Content of hexonic and ketohexonic acids 12,87 g (93,0%, referred to a proportional amount of solution containing Cl ions and mannitol)

$$[\alpha]_D = \frac{-4{,}05 \cdot 100}{1 \cdot 6{,}42} = 63{,}1^\circ \text{ (referred to contents of reducing sugars as glucose)}$$

Separation of 2 : 3, 4 : 5-diacetone D*-fructose from oxidation mixture III*

A portion of the solution of the oxidation mixture prepared in the above mentioned way ("solution III"), containing 3,21 g of total reducing sugars and 2,28 g of ketoses) was concentrated to a syrup and dried for 2 days in a vacuum desiccator over $CaCl_2$. On removing the solvent, a thick non-liquid gum was obtained, which was shaken at room temperature for 4,5 hours with a mixture of 50 ml acetone, analytical grade, dried over $CaCl_2$ and 2,5 ml concentrated sulphuric acid, analytical grade, prepared under vigorous cooling. The gum dissolved in about 1 hour. The brownish yellow solution was made alkaline, under strong cooling, cautiously with 5,0 *N* sodium hydroxide to pH 9, about 15 ml of water was added, and concentrated to about 40 ml under reduced pressure (an oily substance separated). The aqueous solution was four times shaken with 50 ml portions of chloroform (the acetone treatment of the substance remaining in the aqueous phase was repeated, without, however, obtaining further product). The organic phase was dried with sodium sulphate, and allowed to cool overnight with active carbon, filtered, chloroform removed from the filtrate under reduced pressure in a bath not exceeding 40° temperature. The obtained syrup was treated with 60 ml 0,1 *N* sulphuric acid, traces of chloroform removed under reduced pressure by an air current, then allowed to stand at room temperature for 6 hours. On repeating clarification and shaking with chloroform, the syrupy residue of the combined chloroform solutions were recrystallised from about 3—4 ml petroleum ether (b. p. 70—90°), affording 2,30 g of a white crystalline product (yield referred to ketose content 69,8% ; m. p. 93—94° ; $[\alpha]_D = -29{,}3^\circ$ (in water, c = 3,59). Recrystallisation of 0,2 g crude product from 0,5 ml petroleum ether (b. p. 70—90°) gave 0,19 g of pure substance, m. p. 94,5—95,5° ; $[\alpha]_D = -33{,}7^\circ$ (in water, c = 0,96) which, on admixture of authentic 2 : 3, 4 : 5-diacetone D-fructose [4] of m. p. 96°, showed no depression of m. p. (mixture m. p. 95,5—96,0°). Yield of pure product : 65% referred to contents of ketose of the oxidation mixture, and 30,2% referred to the converted quantity of mannitol.

SUMMARY

A considerable part of mannitol is oxidized to reducing sugars, when gaseous chlorin is introduced into a 10 % aqueous solution of mannitol and the mixture is allowed to stand a temperatures of 4, 15,20° for several days without any catalysts or buffer substances. When at low temperature oxidation is only once applied, the converted mannitol, for the most part forms aldehydic sugars, whereas repeated oxidations afford more ketonic sugars and products of acidic nature.

On removing chloride ions and unchanged mannitol from the oxidized mixtures, D-mannose and D-fructose were isolated as follows.

D-Mannose may be precipitated from mannitol solutions oxidized once or twice in the form of its phenylhydrazone from which latter, by known methods, free sugar may be liberated, yielding crystalline D-mannose. In addition, on treatment by *p*-nitraniline and *p*-toluidine, respectively, the oxidized mixture affords in a methanolic medium in fair yields, the corresponding crystalline aryl-D-mannosylamines (N-D-mannosyl *p*-nitraniline and *p*-toluidine, respectively).

On removing water from the oxidation mixture chlorinated consecutively nine times, crystals of the known 2 : 3, 4 : 5-diacetone D-fructose can be isolated in good yields in the presence of concentrated sulphuric acid, in an acetonic medium.

LITERATURE

1. R. Bognár: Magyar Kém. Foly. **56**, 214, 352 (1950).
2. R. Bognár: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **1**, 24 (1951).
3. R. Bognár, L. Somogyi: Vegyipari Kut. Int. Közl. **4**, 179 (1954).
4. D. J. Bell: J. Chem. Soc. **1947**, 1461.
5. F. Weygand, W. Perkow, P. Kuhner: Ber. **84**, 594 (1951).
6. R. Bognár, P. Nánási, É. Nemes-Nánási: J. Chem. Soc. **1955**, 193; Magyar Kém. Foly. **62**, 271 (1956).

ÜBER DIE OXYDATION VON ZUCKERALKOHOLEN MIT CHLOR, IV.

Trennung von D-Mannose und D-Fructose aus dem Oxydationsgemisch des D-Mannits

R. BOGNÁR und L. SOMOGYI

(Institut für Organische Chemie der L. Kossuth Universität, Debrecen)

Eingegangen am 16. Februar 1957

Zusammenfassung

Wenn man in eine 10%ige wäßrige Mannitlösung Chlorgas einleitet und das Gemisch mehreren Tagen hindurch bei 4–15–20° Temperatur ohne Zugabe von Katalysatoren, Puffersubstanzen, usw. stehen läßt, wird ein Teil des Mannits zu reduzierenden Zuckern oxydiert. Bei einmaliger Oxydation und bei niedriger Temperatur wird der umgewandelte Mannit grösstenteils in Aldehydzucker überführt, während man bei nacheinander wiederholten Oxydationen mehr Ketonzucker und Produkte von Säurecharakter erhält.

Nachdem aus den oxydierten Gemischen die Cl^--Ionen und unveränderter Mannit entfernt wurden, trennte man D-Mannose und D-Fructose folgenderweise.

Aus der einmal bzw. zweimal oxydierten Mannitlösung wird D-Mannose als Phenylhydrazon gefällt, aus welchem man den freien Zucker, kristalline D-Mannose, nach bekannter Methode gewinnen kann. Außerdem können aus den oxydierten Gemischen, durch Behandlung mit *p*-Nitranilin bzw. *p*-Toluidin in methanolischer Lösung, die entsprechenden Aryl-D-mannosylamine, u. zw. N-D-Mannosyl-*p*-nitranilin bzw. N-D-Mannosyl-*p*-toluidin in kristalliner Form mit ziemlich guten Ausbeuten hergestellt werden.

Aus dem neunmal nacheinander chlorierten Oxydationsgemisch wurde nach Entfernen des Wassers, in einer acetonischen Lösung, in Anwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure, die bekannte 2 : 3, 4 : 5-Diaceton-D-fructose in kristalliner Form in guter Ausbeute erhalten.

ОКИСЛЕНИЕ САХАРНЫХ СПИРТОВ ХЛОРОМ. IV.

Изолирование D-маннозы и D-фруктозы из окислительной смеси D-маннита

Р. БОГНАР и Л. ШОМОДЬИ

(Кафедра оргаической химии университета им. Л. Кошшута, г. Дебрецен.)

Поступило 16 февраля 1957 г.

Резюме

В результате введения хлоргаза в 10% водный раствор маннита и стояния смеси в течение нескольких дней при 4—15—20° C, без добавления катализатора, буфера, и т. п., часть маннита окисляется в сахара. При более низкой температуре, в случае одинарного окисления маннит превращается большой частью в альдозу, а в результате несколькократного последовательного окисления получается кетоза и продукты кислотного характера.

После удаления из окисленной среды иона Cl^- и неизменного маннита, отделение D-маннозы и D-фруктозы проведено следующим образом:

Из окисленного раз или дважды раствора маннита D-манноза выделяется в виде ее фенилгидразона, из которого свободный сахар, кристаллическая D-манноза, освобождается известным методом. Кроме этого в метанольной среде из окислительной смеси с помощью п-нитранилина или п-толуидина изолируемы в кристаллическом виде, с довольно хорошим выходом, соответствующие арил-D-маннозиламины, а именно: N-D-маннозил-п-нитранилин и N-D-маннозил-п-толуидин.

Из окислительной смеси, подверженной девятикратному хлорированию, после обезвоживания, в ацетонной среде и в присутствии крепкой H_2SO_4, с хорошим выходом изолируема в кристаллическом виде известная 2 : 3, 4 : 5-диацетон-D-фруктоза.

Prof. Dr. Rezső BOGNÁR
László SOMOGYI
Debrecen, Közp. Egyetem.

SYNTHESEN AUS TETRAHYDROFURFURYLALKOHOL, II.

Á. **Gerecs** und M. **Windholz**

(Chemisch-Technologisches Institut der L. Eötvös Universität, Budapest)

Eingegangen am 7. März 1957

In einer früheren Mitteilung [1] beschrieben wir unter anderen die Darstellung von δ-Cl-Valeronitril aus Tetrahydrofurfurylalkohol. Da dieses Nitril sich als eine einfach zugängliche Ausgangsverbindung für weitere Synthesen erwies, begannen wir den Aufbau verschiedener Verbindungen, die eventuell als Monomere zum Aufbau von Makromolekülen in Betracht genommen werden können.

In folgendem berichten wir über die Darstellung von δ-Phenoxy-valeronitril und folgender δ-Phenoxy-valeronitril- und δ-Phenoxy-valeriansäure-Derivaten: δ-(o-, m- bzw. p-Nitrophenoxy)-valeronitril, δ-(o-, m- bzw. p-Nitrophenoxy)-valeriansäure, δ-(o-, m- bzw. p-Aminophenoxy)-valeriansäure und die Polykondensate der drei Aminophenoxy-valeriansäuren. Diese Substanzen wurden mit Ausnahme des δ-Phenoxy-valeronitrils bisher nicht beschrieben. Dieses Nitril hat **Gabriel** aus der entsprechenden Säure und **Granger** aus der δ-Phenoxy-α-cyan-n-valeriansäure dargestellt [2].

Die δ-Phenoxy-valeronitrile haben wir durch Aufeinanderwirkung von δ-Cl-Valeronitril und der entsprechenden Na-Phenolaten dargestellt. Die Nitrile wurden mit einem Gemisch von Essigsäure und konz. Salzsäure in die δ-Nitrophenoxy-valeriansäuren überwandelt, aus denen wir durch katalytische Hydrierung die entsprechenden δ-Aminophenoxy-valeriansäuren dargestellt haben. Die Polykondensation der letzteren haben wir, wie üblich, durch Erhitzen auf 180—230° durchgeführt.

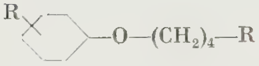
Das Polykondensat der δ-(o-Aminophenoxy-)valeriansäure schmilzt be 162 178°, erweicht aber schon bei 60—65°, ähnlich wie dasselbe der δ-(m-Aminophenoxy)-valeriansäure, welches bei 75—80° zu erweichen beginnt und bei 152—178° schmilzt. Dagegen weist das Polykondensat der δ-(p-Aminophenoxy)-valeriansäure einen Schmp. von 265—275° auf. Die heißen Schmelzen der Polykondensate werden durch Sauerstoff rasch angegriffen. Schon bei Anwesenheit von Luft tritt eine intensive Dunkelfärbung ein.

Für das Polykondensat der δ-(o-Aminophenoxy-)valeriansäure wurde nach der Methode von **Rast** ein Molgewicht von 1200, für dasselbe der δ-(m-Aminophenoxy)-valeriansäure ein Molgewicht von 1650 gefunden. Infolge der Unlöslichkeit des Polykondensats der δ-(p-Aminophenoxy)-valeriansäure konnten in diesem Fall weder die Viskosität noch das Molgewicht bestimmt werden.

Beschreibung der Versuche

δ-Phenoxy-valeronitril (I). 0,41 g (0,0178 Atom) Natrium wurde in 15 ml Tetrahydrofurfurylalkohol (THFA) gelöst und die Lösung wurde mit 1,69 g (0,018 Mol) Phenol versetzt. Es trat eine mäßige Erwärmung ein. Nach Abkühlen bis Zimmertemperatur wurde in 2 ml THFA gelöste 2 g (0,017 Mol) δ-Chlorvaleronitril zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde dann während Rühren 1½ Stunden lang auf 90—100° und 1 Stunde lang auf 120—125° erwärmt. Nach Abkühlen wurde das ausgeschiedene Natriumchlorid abgesaugt (0,88 g, 88% d. Th.), und die Lösung einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Der Rückstand (3,38 g braunes Öl) mit 15 ml Wasser versetzt erstarrte kristallin. Nach Absaugen und Waschen mit eiskaltem Wasser erhielte man 2,31 g fastfarbloses δ-Phenoxy-valeronitril (Ausbeute 77%). Zur Analyse wurde dasselbe unter 12 Hg Druck destilliert und die Hauptfraktion bei 162—163° abgesondert. Schmp. 30°. Ber. N 8,00 ; gef. 8,48 ; 8,55%.

δ-Nitrophenoxy-valeronitrile. Die drei δ-Nitrophenoxy-valeronitrile wurden in derselben Weise wie das δ-Phenoxy-valeronitril dargestellt. Die Reaktionsgemische wurden in jedem Fall 2 Stunden lang auf 140° erhitzt. Nach Absaugen von dem ausgeschiedenen Natriumchlorid und nach Abdestillieren von THFA unter vermindertem Druck wurde das aus 2,39 g Nitrophenol erhaltene Produkt mit 40 ml 3%iger Natronlauge und 12 ml Benzol vermischt, die wässerige Schicht abgetrennt und noch zweimal mit je 12 ml Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigte benzolische Lösung wurde zweimal mit je 10 ml Natronlauge und zweimal mit je 10 ml Wasser ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, mit aktiver Kohle behandelt, filtriert und unter vermindertem Druck das Benzol vollständig abdestilliert. Die Rückstände bildeten in jedem Falle ein bräunlich gefärbtes Öl, welches bei Eiskühlung kristallin erstarrte.



(I)	R = H ;	R′ = CN
(II)	o-NO_2 ;	CN
(III)	m-NO_2 :	CN
(IV)	p-NO_2 ;	CN
(V)	o-NO_2 ;	COOH
(VI)	m-NO_2 ;	COOH
(VII)	p-NO_2 ;	COOH
(VIII)	o-NH_2 ;	COOH
(IX)	m-NH_2 ;	COOH
(X)	p-NH_2 ;	COOH

Aus 2,39 g o-Nitrophenol wurden 2,86 g rohes δ-(o-Nitrophenoxy)-valeronitril(II) erhalten (Ausbeute 76%), welches aus zweifachem Volum von Äthanol umkristallisiert wurde. Schmp. 36—38°

$C_{11}H_{12}N_2O_3$ (220,23). Ber. N 12,70. Gef. N 13,12, 12,99%.

Aus 3,24 g m-Nitrophenol wurden 4,20 g rohes δ-(m-Nitrophenoxy)-valeronitril **(III)** erhalten (Ausbeute 82%), welches aus dreifachem Volum von Äthanol umkristallisiert wurde. Schmp. 15—16°. Gef. N 12,20 ; 12,27%.

Aus 4,60 g p-Nitrophenol wurden 6,83 g rohes δ-(p-Nitrophenoxy)-valeronitril **(IV)** erhalten (Ausbeute 76%), welches aus anderthalbfachem Volum von Äthanol umkristallisiert wurde. Schmp. 37—39°. Gef. N 12,43 ; 12,55%.

δ-(o-Nitrophenoxy)-valeriansäure (V). 2,86 g δ-(o-Nitrophenoxy)-valeronitril wurden mit 15 ml Essigsäure und 15 ml konz. Salzsäure versetzt und 3 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Dann wurde die Lösung mit aktiver Kohle behandelt, filtriert und unter vermindertem Druck eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde dann in 15 ml n Natronlauge gelöst, die Lösung wurde zweimal mit je 12 ml Äther ausgeschüttelt und mit 25%iger Salzsäure angesäuert. Die kristallin ausgeschiedene rohe δ-(o-Nitrophenoxy)-valeriansäure wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Derart wurden 2,55 g Rohprodukt erhalten (Ausbeute 82,5%). Zwecks Reinigung wurde letzteres in etwa fünffachem Volum von warmem Benzol gelöst, die Lösung mit aktiver Kohle behandelt, filtriert und das Benzol unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand wurde aus gleichem Volum von Benzol umkristallisiert. Schmp. 78—80°.

$C_{11}H_{13}NO_5$ (239,23). Ber. N 5,86. Gef. N 5,99, 5,83%. Ber. Säurezahl 234. Gef. Säurezahl 244 ; 253.

δ-(m-Nitrophenoxy)-valeriansäure (VI). Die Säure wurde in derselben Weise, wie das o-NO_2-Isomer dargestellt. Aus 7 g δ-(m-Nitrophenoxy)-valeronitril wurden 6,46 g Rohprodukt erhalten (Ausbeute 85%). Zwecks Reinigung wurde dasselbe in 15-fachem Volum von warmem Äthanol gelöst, die Lösung mit aktiver Kohle behandelt, filtriert und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wurde aus gleichem Volum von Benzol umkritallisiert. Schmp. 78—80°. Gef. N 5,52 ; 5,69%. Gef. Säurezahl 258 ; 252.

δ-(p-Nitrophenoxy)-valeriansäure (VII). Die Säure wurde in derselben Weise wie das o-NO_2-Isomer dargestellt. Aus 2,73 g δ-(p-Nitrophenoxy)-valeronitril wurden 2,27 g Rohprodukt erhalten (Ausbeute 77%). Die Reinigung wurde in derselben Weise wie bei dem o-NO_2-Isomer durchgeführt. Der Rückstand der benzolischen Lösung wurde aus zweifachem Volum von Benzol umkristallisiert. Schmp. 100—101°. Gef. N 6,18 ; 6,28%. Gef. Säurezahl 250.

δ-(o-Aminophenoxy)-valeriansäure (VIII). 1 g δ-(o-Nitrophenoxy)-valeriansäure wurde in 40 ml 96%igem Äthanol gelöst und mit etwa 0,1 g Pd-Kohle bei Zimmertemperatur unter atmosphärischem Druck hydriert. In etwa 20 Minuten war die Reaktion beendet. Nach Filtrieren wurde der Alkohol abdestilliert. Der kristalline Rückstand wurde aus 2 ml, das zweitemal aus 14 ml Benzol umkristallisiert. 0,79 g δ-(o-Aminophenoxy)-valeriansäure wurde erhalten (Ausbeute 90,5%). Die Substanz war schwach rosagefärbt, Scmp. 116—118°.

$C_{11}H_{15}NO_3$ (209,25). Ber. N 6,70. Gef. N 6,87 ; 7,04%. Ber. Säurezahl 268. Gef. Säurezahl 282 ; 277.

δ-(m-Aminophenoxy)-valeriansäure (IX). 2 g δ-(m-Nitrophenoxy)-valeriansäure wurden in 50 ml abs. Äthanol gelöst, die Lösung mit aktiver Kohle behandelt, filtriert und bei Zimmertemperatur unter atmosphärischem Druck hydriert. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Äthanols wurde der Rückstand in 38 ml heißem Wasser gelöst, die Lösung mit aktiver Kohle behandelt, filtriert und nach Abkühlen bis 45° wurde die Behandlung mit aktiver Kohle und das Filtrieren wiederholt. Dann wurde die Lösung über Nacht im Eisschrank der Kristallisation überlassen. 0,75 g δ-(m-Aminophenoxy)-valeriansäure wurden erhalten. (Ausbeute 42,8%). Schmp. 85—86°. Gef. N 6,57 ; 6,74%. Gef. Säurezahl 273.

δ-(p-Aminophenoxy)-valeriansäure (X). 1 g δ-(p-Nitrophenoxy)-valeriansäure wurde in 100 ml 96%igem Äthanol gelöst und bei Zimmertemperatur unter atmosphärischem Druck hydriert. Nach Filtrieren und Abdestillieren des Äthanols wurde der Rückstand aus 30 ml Methanol umkristallisiert. Es wurde 0,56 g δ-(p-Aminophenoxy)-valeriansäure erhalten (Ausbeute 64%). Schmp. 165—166°. Aus etwa 100fachem Volum an Wasser wurde ein fast farbloses Produkt mit Schmp. 170—171° erhalten. Gef. N 6,91 ; 6,84%. Gef. Säurezahl 270 ; 271.

Das Polykondensat der δ-(o-Aminophenoxy)-valeriansäure. 1,3660 g Säure wurden unter Stickstoff 2 Stunden lang auf 200—230° derart erhitzt, daß während der ersten Stunde die Temperatur des Ölbades, um die zu rasche Wasserabspaltung und das Aufschäumen der Substanz zu vermeiden, nur langsam von 200° bis 225° erhöht wurde. Nach zweistündigem Erwärmen wurde das Polykondensat noch 10—20 Minuten lang unter 15 mm Hg Druck weiter erwärmt. Der Gewichtsverlust betrug 0,1072 g, 7,85%, ber. 8,6%. Das Produkt bildete eine hellgelbe, glasige, harte Masse, die aber schon bei 60—65° ein wenig erweichte. Mit etwa 10 ml Benzol wurde das Polykondensat öfters aufgekocht und verrührt, über Nacht unter Benzol stehen gelassen, und dann unter Benzol fein zerrieben. Nach Absaugen und Trocknen wurde ein fast weißes Produkt mit einem Schmp. von 162—178° erhalten, welches aber ebenso wie vor der Behandlung mit Benzol bei 60—65° erweichen begann.

$(C_{11}H_{13}NO_2)_n$. Ber. N 7,35. Gef. N 7,28 ; 7,60%.

Relative Viskosität (in m-Kresol, 0,5 g/100 ml, 20° C) : $\eta_r = 1{,}03$. Molgewicht (Rast) : Gef. 1200.

Das Polykondensat der δ-(m-Aminophenoxy)-valeriansäure. 1,0488 g Säure wurden derart erhitzt, wie es bei der vorigen Polykondensation beschrieben wurde. Der Gewichtsverlust betrug 0,0865 g, 8,25% (ber. 8,60%). Das Produkt bildete eine lichtgelbe, glasige harte Masse, die bei 75—80° zu erweichen begann. Nach Behandlung mit etwa 10 ml heißem Äthanol wurde das Polykondensat eine Nacht unter Äthanol stehen gelassen, dann zerrieben, abgesaugt und getrocknet, der Erweichungspunkt blieb aber unverändert. Schmp. 152—178°. Ber. N 7,35. Gef. N 7,47%. Relative Viskosität (in m-Kresol, 0,5 g/100 ml, 20° C): $\eta_r = 1{,}085$. Molgewicht (RAST): Gef. 1650.

Das Polykondensat der δ-(p-Aminophenoxy)-valeriansäure. 1,0051 g Säure wurden unter Stickstoff derart erhitzt, daß während 1½ Stunden die Temperatur des Ölbades allmählich von 170° auf 220° gesteigert wurde. Danach wurde das Erhitzen unter etwa 15 mm Hg Druck noch 45 Minuten lang bei dieser Temperatur fortgesetzt. Der Gewichtsverlust betrug 0,0836 g, 8,30% (ber. 8,60%). Es wurde ein schwach gräulich-violett gefärbtes Produkt erhalten, welches leicht zu einem feinen Pulver zerrieben werden konnte. Schmp. 265—275°. Das Polykondensat löste sich weder in m-Kresol, noch in Campher.

ZUSAMMENFASSUNG

Nachdem sich das δ-Cl-Valeronitril als eine aus Tetrahydrofurfurylalkohol leicht darstellbare Verbindung erwiesen hatte, begannen die Verfasser den Aufbau verschiedener Verbindungen, die eventuell als Monomere zum Aufbau von Makromolekülen in Betracht genommen werden können. In der vorstehenden Mitteilung wurde über die Darstellung von δ-(o-, m- bzw. p-Nitrophenoxy)-valeronitril, -valeriansäure, δ-(o-, m- bzw. p-Aminophenoxy)-valeriansäure und Polykondensate der letzteren berichtet.

LITERATUR

1. Á. GERECS u. M. WINDHOLZ: Acta Chim. Hung. **14**, 333 (1958): Ungarische Patentanmeldung.
2. N. GABRIEL: Ber. **25**, 419 (1892): N. GRANGER: Ber. **30**, 1057 (1897).

SYNTHESES STARTING FROM TETRAHYDROFURFURYL ALCOHOL, II.

Á. GERECS and M. WINDHOLZ

(Institute of Chemical Technology, L. Eötvös University, Budapest)

Received March 7, 1957

Summary

Since δ-Cl-valeronitrile proved to be a compound easy to prepare from tetrahydrofurfuryl alcohol, the synthesis of various compounds was attempted which, as monomers, may serve as a basis for establishing macromolecules. The present paper reports the syntheses of δ-(o-, m- and p-nitrophenoxy)-valerionitrile- δ-valeric acid, δ-(o-, m- and p-aminophenoxy)-valeric acid and of the polycondensates of the latter.

СИНТЕЗЫ ИЗ ТЕТРАГИДРОФУРФУРИЛНОГО СПИРТА, II

А. ГЕРЕЧ и М. ВИНДХОЛЬЦ

(Институт химической технологии Университета им. Л. Этвеша, г. Будапешт.)

Поступило 7. марта 1957.

Резюме

Так как в предварительной работе авторы установили, что δ-Cl-валеронитрил представляет собой соединение, легко получаемое из тетрагидрофурфурилного спирта, приступили к синтезу соединений, которые могут служить в качестве мономеров при построении макромолекул. В данной работе приводят методы получения δ-(о-, м- и п-нитрофенокси)-валеронитрила, δ-валериановой кислоты, -δ(о-, м- и п-аминофенокси)-валериановой кислоты и продуктов поликонденсации последней.

Prof. Dr. Árpád GERECS } Budapest VIII., Múzeum körút 6.
Márta WINDHOLZ

AUFLÖSUNGSGESCHWINDIGKEIT VON ÄTHYLEN IN VERSCHIEDENEN WÄSSERIGEN SUSPENSIONEN

F. NAGY und G. SCHAY

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 24. Mai 1957

Die Geschwindigkeit von heterogenen katalytischen Vorgängen in Dreiphasensystemen (z. B. katalytische Hydrierung oder Oxydation in Lösung, u. a.) ist die Resultante der Geschwindigkeiten von mehreren Teilprozessen. Der erste dieser Vorgänge ist die Sorption (Ab- und Adsorption) der Gaskomponente in der Flüssigkeit, deren Geschwindigkeit unter Bedingungen, die den dreiphasigen katalytischen Reaktionen unter Laboratoriumsverhältnissen entsprechen, bislang noch nicht untersucht worden ist. Über Sorptionsmessungen, die unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurden, wurde in einer früheren Mitteilung berichtet [1], wo auch die Versuchtstechnik ausführlich beschrieben ist.

Die Geschwindigkeit der Gassorption in einer Flüssigkeit wird durch folgende Umstände beeinflußt :

1. Gestalt des Sorptionsgefäßes,
2. Art des Rührens,
3. Geschwindigkeit des Rührens,
4. Temperatur,
5. stoffliche Art des Gases,
6. Druck des Gases,
7. stoffliche Beschaffenheit der Flüssigkeit,
8. Menge der Flüssigkeit,
9. Art und Menge der in der Flüssigkeit gelösten Stoffe,
10. stoffliche Beschaffenheit der Suspension,
11. Dispersitätsgrad der Suspension,
12. Menge der suspendierten Substanz.

Als Modellversuch wurde die Sorptionsgeschwindigkeit von Äthylen in verschiedenen wässerigen Suspensionen untersucht, unter den, der katalytischen Hydrierung entsprechenden Bedingungen, in einem Gefäß von Kjeldahl-Kolben ähnlicher Gestalt, mit äußerer magnetischer Rührung.

A) Versuchsanordnung

Zu den Messungen wurde eine entsprechend abgeänderte, bei konstantem Druck arbeitende Gassorptionseinrichtung benutzt. Bei derartigen Einrichtungen kann die sorbierte Gasmenge aus der Volumenänderung berechnet werden, die zur Aufrechterhaltung des konstanten Druckes benötigt wird. Ein wesentlicher Teil der Einrichtung ist eine mit entsprechender Sperrflüssigkeit gefüllte Gasbürette, in der die Flüssigkeitshöhe und damit die eingeschlossene Gasmenge kontinuierlich gemessen und leicht verändert werden kann (Abb. 1, 3). Die zum Konstanthalten des Druckes nötige Volumenänderung (die Niveauänderung der Sperrflüssigkeit der Gasbüretten) wurde von einer automatischen Einrichtung besorgt, mit einem, mit dem Sorptionsraum verbundenen Kontaktmanometer als Regulierorgan. Als Kontaktmanometer wurde das von Dubrovin — zur Erreichung einer höheren Empfindlichkeit abgeändert — oder ein mit Kontakten versehenes Zweiflüssigkeits-Manometer benutzt (Abb. 3). Das ursprüngliche Dubrovin-Manometer wurde so umgestaltet (Abb. 2), dass auf der Schwimmerglocke ein mit Quecksilber gefülltes Schüsselchen angebracht wurde, wodurch bei Bewegung des Schwimmers der Stromkreis durch die beiden Platinkontakte, die im oberen Teil des Manometers mit Schliffen befestigt sind, geschlossen bzw. geöffnet wird. Die beiden Platinkontakte regieren ein elektronisches Relais, dessen Anodenstrom den Elektromagnet eines zweifachen Quecksilberschalters durchfließt. Dieser Zweifachschalter schaltet den Magnetstrom des Saug- bzw. Druckventils (Abb. 4), welche wiederum mit den Gasräumen der Flüssigkeitsbehälter der Gasbüretten verbunden sind (Abb. 5). In dieser Zusammenstellung bewegt sich das Niveau der Sperrflüssigkeit in den Gasbüretten um etwa 0,2—0,4 ml auf- oder abwärts, entsprechend der Empfindlichkeit des Kontakt-Manometers und der Trägheit der Regeleinrichtung. Die übrigen Teile der Sorptionsapparatur sind aus Abb. 1 zu ersehen.

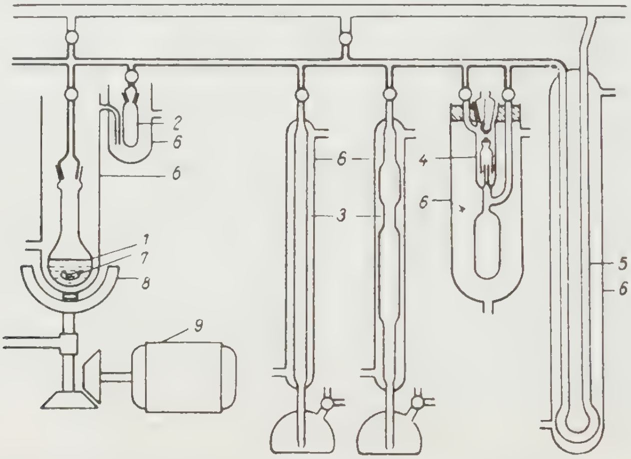


Abb. 1. 1. Sorptionsgefäß, 2. Flüssigkeitsbehälter, 3. Gasbürette, 4. Kontaktmanometer, 5. Manometer, 6. Temperiermantel, 7. Rührer, 8. Magnet, 9. Motor

Benutzt man eine volumetrische Einrichtung zur Messung der Gassorption in einer Flüssigkeit, so muß darauf geachtet werden, daß das Gas mit dem Dampf der Flüssigkeit gesättigt sei, da sonst ein zu kleines sorbiertes Gasvolum gemessen wird, weil die während des Versuchs eintretende Sättigung eine Druckerhöhung zur Folge hat, im Gegensatz zu der von der Absorption herrührenden Druckerniedrigung. Zur Sättigung mit dem Dampf des Lösungsmittels dient das aus Abb. 1 (2) ersichtliche Flüssigkeitsgefäß. Die Sättigung kann sowohl vor dem Anfüllen der Büretten mit Gas erfolgen als auch hinterher. In praktischer Hinsicht ist das erstere Verfahren besser als das zweite, bei dem das Gas nur mittels Diffusion mit Dampf gesättigt wird, was je nach der Gestalt und den Abmessungen des Gasraums der Apparatur mehrere Stunden beanspruchen kann.

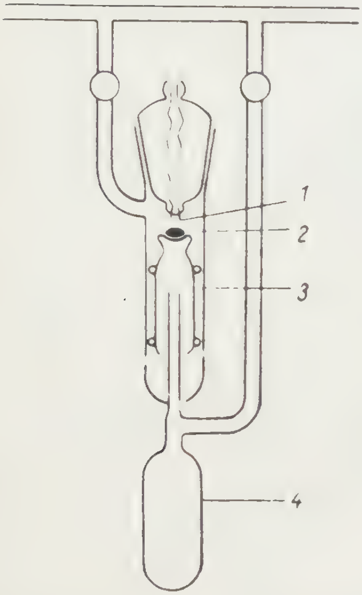


Abb. 2. 1. Platinkontakt, 2. Quecksilber, 3. Schwimmer, 4. Ballast

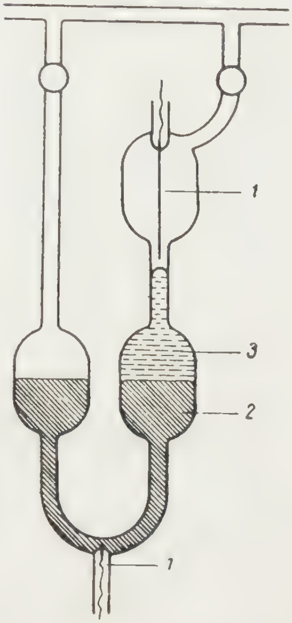


Abb. 3. 1. Kontakt, 2. Quecksilber, 3. Elektrolytlösung

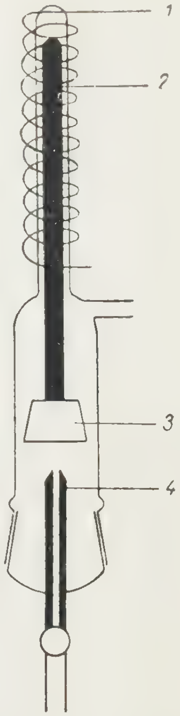


Abb. 4. 1. Elektromagnet, 2. Eisenstab, 3. Kautschukstopfen, 4. Kapillare

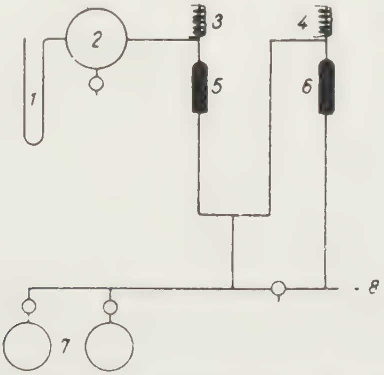


Abb. 5. 1. Manometer, 2. Druckgefäß, 3. Elektromagnet für Druckventil, 4. Elektromagnet für Saugventil, 5. Druckventil, 6. Saugventil, 7. Quecksilberbehälter zu den Gasbüretten, 8. Zum Vakuum

Zu den Messungen wurde destilliertes Wasser verwendet, sowie Talk, Aluminiumoxyd und gepulverte Aktivkohle von käuflicher, medizinischer Qualität. Das zu sorbierende Äthylen wurde aus Äthylalkohol mittels Phosphorsäure hergestellt.

Tabelle I

Auflösungsgeschwindigkeit von Äthylen in Wasser

$P = 200$ mm Hg

τ Min.	V/V_∞						τ Std.	$n = 0$ V/V_∞
	n : 50	100	150	200	250	300		
5	0,15	0,22	0,28	0,31	0,40	0,47	1	0,14
10	0,24	0,37	0,47	0,52	0,63	0,72	2	0,25
15	0,35	0,50	0,61	0,66	0,77	0,84	3	0,32
20	0,44	0,60	0,71	0,78	0,86	0,91	4	0,39
25	0,53	0,68	0,78	0,86	0,91	0,94	5	0,47
30	0,60	0,74	0,84	0,90	0,95	0,97	6	0,52
							7	0,55
							8	0,56
							9	0,58

$P = 300$ mm Hg

τ Min.	V/V_∞						τ Std.	$n = 0$ V/V_∞
	n : 50	100	150	200	250	300		
5	0,14	0,23	0,30	0,35	0,37	0,50	1	0,10
10	0,24	0,40	0,49	0,55	0,59	0,73	2	0,25
15	0,36	0,51	0,63	0,70	0,73	0,85	3	0,34
20	0,45	0,62	0,74	0,78	0,82	0,93	4	0,42
25	0,53	0,70	0,79	0,86	0,88	0,96	5	0,46
30	0,60	0,77	0,86	0,90	0,91	0,99	6	0,51
							7	0,53
							8	0,58
							9	0,61

$P = 400$ mm Hg

τ Min.	V/V_∞						τ Std.	$n = 0$ V/V_∞
	n : 50	100	150	200	250	300		
5	0,15	0,22	0,30	0,31	0,40	0,47	1	0,18
10	0,24	0,37	0,49	0,52	0,63	0,73	2	0,25
15	0,35	0,50	0,62	0,66	0,77	0,85	3	0,34
20	0,44	0,60	0,71	0,79	0,86	0,91	4	0,41
25	0,53	0,68	0,78	0,84	0,91	0,94	5	0,44
30	0,60	0,74	0,84	0,90	0,95	0,97	6	0,49
							7	0,53
							8	0,57
							9	0,59

B) Auflösungsgeschwindigkeit von Äthylen in reinem Wasser

Die Auflösungsgeschwindigkeit von Äthylen in Wasser wurde unter folgenden Bedingungen bestimmt: Wassermenge 30 ml, Temperatur 15° C. Partialdruck (P) des Äthylens 200, 300 und 400 mm Hg, Umdrehungszahl des Rührers pro Minute (n) 0, 50, 100, 150, 200, 250 und 300. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Um den Vergleich untereinander zu erleichtern, sind die Relativwerte ($V/V\infty$) der gelösten Gasmengen als Funktion der Zeit (τ) angeführt. Das im Gleichgewicht absorbierte Volumen des Gases beim jeweiligen Druck beträgt $V\infty = 4{,}60$ ml, bei der angegebenen Temperatur.

In ruhendem Wasser wird die Auflösungsgeschwindigkeit des Gases durch die Diffusionsgeschwindigkeit bestimmt, entsprechend der NERNSTschen Lösungstheorie. Danach wird eine wenige Moleküle dicke Schicht der an den Gasraum grenzenden Flüssigkeitsoberfläche momentan gesättigt bis zur Konzentration, die den jeweiligen Werten von Druck und Temperatur entspricht, und die gelösten Moleküle gelangen von da aus ausschließlich durch Diffusion ins Flüssigkeitsinnere. Die Geschwindigkeit der Auflösung wird dementsprechend auf Grund des II. FICKschen Gesetzes der Diffusion durch folgende Differentialgleichung beschrieben, unter der Voraussetzung, daß das Konzentrationsgefälle nur eine Richtung aufweist:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{1}$$

wo c die Konzentration des Gases in der Lösung, D die Diffusionskonstante, x die senkrecht zur Oberfläche nach dem Lösungsinnern weisende Ortskoordinate bedeutet.

Die Lösung obiger Differentialgleichung hat unter folgenden Randbedingungen zu erfolgen:

a. Entsprechend der Lösungstheorie von NERNST:

$$c\,(0,\tau) = c_\infty \tag{2}$$

wo c_∞ die zu den gegebenen Werten von Temperatur und Druck gehörige Sättigungskonzentration bedeutet.

b. Da die Flüssigkeit zu Beginn kein gelöstes Gas enthält:

$$c\,(x,0) = 0 \tag{3}$$

c. Hinter der Flüssigkeitssäule von der Länge L, also durch die Gefäßwand, erfolgt keine Diffusion, es gilt somit:

$$\frac{\partial\, c\,(L,\tau)}{\partial x} = 0 \tag{4}$$

Mit diesen Randbedingungen ergibt sich als Lösung der Gl. (1):

$$c = c_\infty \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{2n+1} \exp\left[-\left(\frac{2n+1}{2L} \pi \right)^2 D\tau \right] \sin \frac{2n+1}{2L} \pi x \right) \right\} \tag{5}$$

Die bis zur Zeit τ insgesamt aufgelöste Gasmenge N ist:

$$N = \int_0^L c\, q\, \mathrm{dx} \tag{6}$$

wenn der Querschnitt der Flüssigkeitsschicht von der Länge L mit q bezeichnet wird.

Auf Grund der Gleichungen (5) und (6) wird weiter:

$$N = c_\infty q L \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left[-\left(\frac{2n+1}{2L} \pi \right)^2 D\tau \right] \right\}$$

Mit Rücksicht darauf, daß

$$c_\infty q L = N_\infty \tag{7}$$

gilt, wo N_∞ die im Gleichgewicht absorbierte Gasmenge bedeutet, wird aus der letzten Gleichung:

$$N = N_\infty \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \exp\left[-\left(\frac{2n+1}{2L} \pi \right) D\tau \right] \right\} \tag{8}$$

Für den Fall $\tau \gg 0$ kann man sich auf das erste Glied der Summe in (8) beschränken, wodurch sich die Gleichung vereinfacht zu:

$$N = N_\infty \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2}{4L^2} D\tau \right) \right] \tag{9}$$

oder:

$$\log\left(1 - \frac{N}{N_\infty} \right) = \log \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2}{4L^2} D \log e \cdot \tau \tag{10}$$

Wie aus den entsprechenden Kurven der Abb. 6 ersichtlich, fallen für Zeiten $\tau > 3$ Stunden die Versuchspunkte tatsächlich auf eine Gerade, wenn man sie der Gl. (10) entsprechend darstellt, und der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse ergibt sich bei $-0{,}1$, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Wert $\log(8/\pi^2) = -0{,}09$, besonders wenn man Versuchs- und Ablesungsfehler in Betracht zieht.

Im Fall, daß die Flüssigkeit gerührt wird, ist für die Auflösungsgeschwindigkeit des Gases nicht mehr die Diffusion maßgebend, was man schon daraus ersehen kann, daß die entsprechend der Gl. (10) aufgetragenen Versuchswerte schon bei kleinen Werten von τ auf eine Gerade zu liegen kommen und daß diese Geraden jedesmal vom Nullpunkt des Koordinatensystems auslaufen

(s. Abb. 6, wo die Abszissen der einzelnen Kurven um je 10 Minuten gegeneinander verschoben sind). Wir setzen voraus, daß die Auflösung des Gases unter Rührung auf folgende Weise vor sich geht:

a. Entsprechend der Lösungstheorie von NERNST, wird die Oberflächenschicht der Flüssigkeit auch in diesem Fall momentan gesättigt bis zur Konzentration, die den gegebenen Werten von Druck und Temperatur entspricht.

b. Als Folge der Rührung wird diese Oberflächenschicht dauernd erneuert und somit immer wieder eine neue Flüssigkeitsmenge gesättigt, mit einer Wirksamkeit, die von den Umständen des Rührens abhängt.

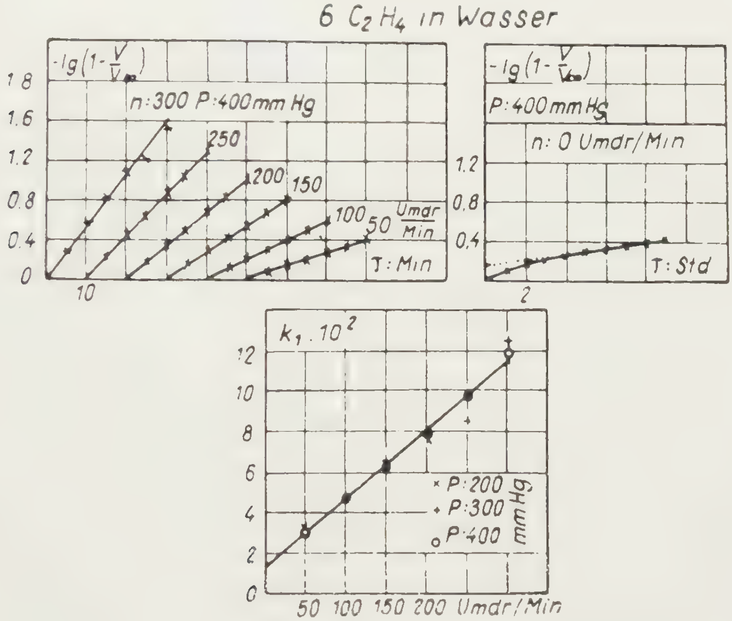


Abb. 6

c. Der Inhalt der durch das Rühren in das Flüssigkeitsinnere beförderten Oberflächenschicht verteilt sich gleichmäßig und somit kann, abgesehen von der jeweiligen Oberflächenschicht, die Konzentration der Lösung als überall gleich angenommen werden, da die von der Oberfläche her nach dem Lösungsinnern gerichtete Diffusion ein sehr langsamer Prozeß ist und innerhalb der Lösung ein Konzentrationsgefälle in keiner Richtung vorherrscht.

Dem eben angedeuteten Mechanismus entsprechend kann die Auflösungsgeschwindigkeit des Gases unter Rühren durch folgende Gleichung dargestellt werden:

$$\frac{dN}{d\tau} = k_1 v (c_\infty - c) \tag{11}$$

wo v das Volumen der Lösung bedeutet und k_1 denjenigen Bruchteil von v, der in der Zeiteinheit an die Oberfläche gelangt und dort zur Sättigung kommt.

In Anbetracht der Gültigkeit der Beziehungen :

$$v\,c = N \quad \text{und} \quad v\,c_\infty = N_\infty \tag{12}$$

und der Randbedingung :

$$N(0) = 0 \tag{13}$$

ist die Lösung der Differentialgleichung (11) :

$$N = N_\infty\,(1 - e^{-k_1 \tau}) \tag{14}$$

bzw:

$$\log \left(1 - \frac{N}{N_\infty}\right) = - k_1 \log e \cdot \tau \tag{15}$$

Wie aus den entsprechenden Kurven der Abb. 6 ersichtlich (es ist $V/V_\infty = N/N_\infty$ bei idealen Gasen), fallen die gemäß Gl. (15) dargestellten Versuchspunkte tatsächlich auf Gerade, die vom Anfangspunkt des Koordinatensystems ausgehen. Die aus diesen Geraden zu berechnenden k_1-Werte, die zum Vergleich der Wirksamkeit des Rührens dienen können, sind laut Abb. 6 vom Gasdruck unabhängig, wie das nach der der Ableitung zugrunde liegenden Vorstellung auch nicht anders zu erwarten ist. Der Wert von k_1 weist im gegebenen Fall einen linearen Anstieg auf, mit wachsender Umdrehungszahl des Rührers. Dieser Anstieg kann nicht bloß durch die dabei auftretende Vergrößerung der Oberfläche Gas/Flüssigkeit bedingt sein, da der Wert von k_1 auf das rund 4,5fache ansteigt, wenn die Drehzahl des Rührers von 50 auf 300 erhöht wird, die Oberflächenvergrößerung jedoch weit dahinter zurückbleibt. Offenbar rührt der Anstieg von k_1 hauptsächlich von der Verstärkung der turbulenten Konvektion her, durch welche die Erneuerung der Oberflächenschicht beschleunigt wird.

Laut Gl. (11) entspricht die Auflösung eines Gases in einer Flüssigkeit unter Umrühren formal einer Reaktion erster Ordnung.

C) Geschwindigkeit der Absorption von Äthylen in wässerigen Suspensionen von Al_2O_3 und Talk

Bestimmt wurde die Sorptionsgeschwindigkeit von Äthylen bei einem Druck von 200 mm Hg, Umdrehungszahlen des Rührers von 100 bzw. 200 pro Minute, in Wasser, das Aluminiumoxyd bzw. Talk suspendiert enthielt, in einer von Null bis 2,0 g/50 ml ansteigenden Menge. Formal wird die Geschwindigkeit der Auflösung auch in diesen Fällen durch die Geschwindigkeitsgleichung einer Reaktion erster Ordnung beschrieben :

$$\frac{dN}{d\tau} = k_1\,(N_\infty - N) \tag{16}$$

$$N = N_\infty (1 - e^{-k_1 \tau}) \tag{17}$$

$$\log \left(1 - \frac{N}{N_\infty}\right) = -k_1 \log e \cdot \tau \tag{18}$$

Die Versuchsergebnisse (s. Tabelle II) sind für den Fall von Talk in Abb. 7 dargestellt, wo die Versuchswerte gemäß Gl. (18) eingezeichnet sind (die Abszissen

Tabelle II

	N/N_∞				
$\frac{g}{50\ ml}$	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.
	Al_2O_3	$d = 12{,}66 \cdot 10^{-4}$ cm		$n = 200$/Min.	
0	0,290	0,489	0,641	0,726	0,794
0,10	0,369	0,592	0,731	0,824	0,870
0,21	0,428	0,639	0,789	0,880	0,910
0,40	0,424	0,652	0,796	0,879	0,925
0,62	0,409	0,636	0,757	0,879	0,918
0,81	0,395	0,634	0,784	0,866	0,910
1,01	0,418	0,650	0,776	0,866	0,926
1,21	0,417	0,713	0,804	0,871	0,917
1,40	0,408	0,639	0,777	0,870	0,915
1,61	0,359	0,581	0,733	0,824	0,879
1,80	0,242	0,417	0,554	0,659	0,743
2,01	0,240	0,427	0,559	0,666	0,737
2,40	0,264	0,458	0,597	0,690	0,775
2,60	0,240	0,419	0,559	0,651	0,737
	Al_2O_3	$d = 12{,}66 \cdot 10^{-4}$ cm		$n = 100$/Min.	
0	0,192	0,312	0,432	0,536	0,632
0,17	0,262	0,452	0,595	0,706	0,786
0,32	0,292	0,446	0,600	0,715	0,784
0,51	0,242	0,431	0,554	0,678	0,739
0,62	0,228	0,386	0,492	0,492	0,697
0,80	0,186	0,341	0,465	0,558	0,636
1,00	0,182	0,334	0,447	0,539	0,614
1,12	0,172	0,321	0,445	0,539	0,617
1,31	0,175	0,317	0,444	0,540	0,620
1,52	0,155	0,279	0,380	0,473	0,542
1,70	0,130	0,244	0,344	0,420	0,504
1,89	0,150	0,270	0,361	0,451	0,519

Tabelle II (fortgesetzt)

$\frac{g}{50\ ml}$	V/V_∞				
	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.
	Al_2O_3	$d = 9{,}44 \cdot 10^{-4}$ cm		$n = 200$/Min.	
0	0,290	0,489	0,641	0,725	0,749
0,10	0,308	0,577	0,708	0,792	0,862
0,20	0,354	0,646	0,777	0,862	0,924
0,40	0,461	0,700	0,815	0,885	0,916
0,60	0,424	0,644	0,766	0,849	0,894
0,70	0,448	0,672	0,784	0,872	0,904
0,80	0,448	0,671	0,806	0,874	0,919
1,00	0,392	0,624	0,754	0,846	0,893
1,25	0,368	0,572	0,722	0,819	0,865
1,50	0,377	0,615	0,754	0,854	0,885
1,60	0,364	0,576	0,720	0,811	0,856
1,80	0,340	0,565	0,704	0,804	0,855
2,00	0,352	0,516	0,656	0,750	0,829
2,40	0,286	0,476	0,611	0,706	0,785
2,80	0,297	0,508	0,640	0,741	0,797
		Talk		$n = 100$/Min.	
0	0,192	0,312	0,432	0,536	0,632
0,06	0,474	0,692	0,812	0,880	0,925
0,16	0,376	0,639	0,790	0,872	0,917
0,31	0,403	0,652	0,791	0,868	0,930
0,48	0,418	0,642	0,776	0,881	0,910
0,73	0,383	0,625	0,765	0,838	0,905
0,90	0,351	0,555	0,701	0,789	0,854
1,01	0,319	0,529	0,674	0,762	0,819
1,18	0,224	0,418	0,522	0,656	0,717
1,25	0,225	0,384	0,507	0,594	0,688
1,40	0,231	0,396	0,560	0,657	0,731
1,47	0,188	0,319	0,428	0,522	0,602
1,65	0,202	0,343	0,434	0,531	0,644
1,79	0,153	0,290	0,414	0,489	0,573
1,88	0,152	0,303	0,424	0,539	0,614

der einzelnen Linien sind um je 10 Minuten gegeneinander verschoben). Die aus dem Verlauf dieser Linien zu berechnenden Werte von k_1, in Funktion der Konzentration der Suspension, sind für Al_2O_3 sowie für Talk in Abb. 8 verzeichnet.

Wie aus Abb. 8 ersichtlich, ist der Wert der »Geschwindigkeitskonstante« k_1 im Fall der verdünnten Suspensionen größer als im reinen Wasser, von einer gewissen Konzentration an jedoch kleiner. Die Gestalt der Kurve, die k_1 als Funktion der Konzentration der Suspension darstellt, ist abhängig von der Umdrehungszahl des Rührers, von der materiellen Beschaffenheit und dem Dispersitätsgrad der Suspension. Die Erklärung für dieses Betragen von k_1 ist darin zu suchen, daß im Fall von Suspensionen die von dem Rührer in Bewegung gesetzten Festteilchen die turbulente Strömung in der Flüssigkeit verstärken und so die Erneuerung der Oberflächenschicht beschleunigen. Entsprechend unserer Vorstellung von dem Mechanismus des Lösungsprozesses

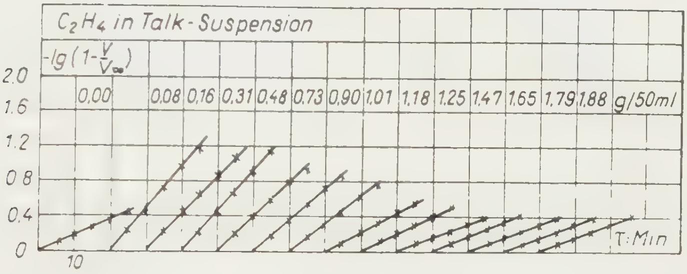


Abb. 7

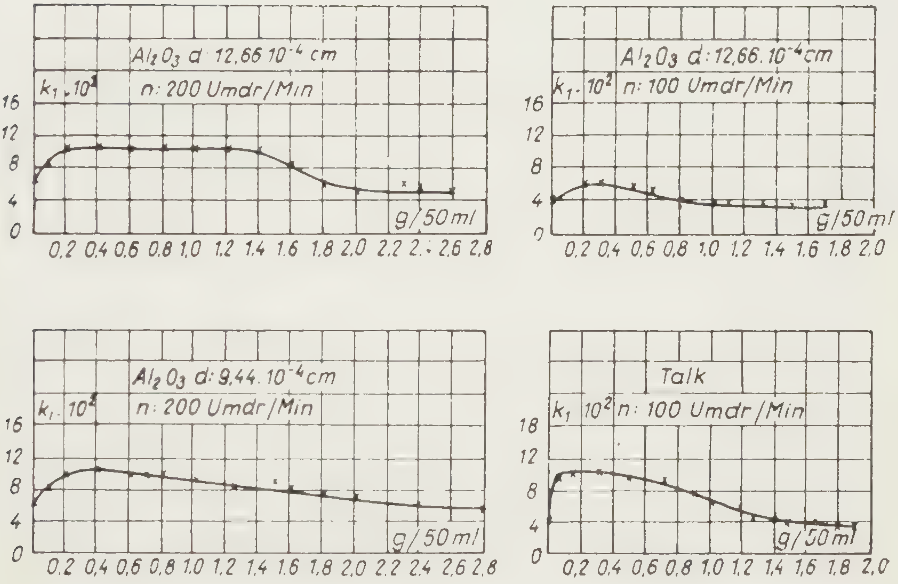


Abb. 8

wird dadurch die Geschwindigkeit der Gassorption erhöht. Bei größerer Konzentration der Suspension wächst die Viskosität der Lösung, die turbulente Strömung wird gehindert und es sinkt die Geschwindigkeit der Auflösung des Gases. Es ist anzunehmen, daß die in verdünnten Suspensionen erhöhte Lösungsgeschwindigkeit verantwortlich zu machen ist für die von verschiedenen Autoren experimentell gefundene Tatsache, daß bei katalytischen Hydrierungen in Lösung der Katalysator bis zu einem gewissen Grade durch den reinen Träger ersetzt werden kann, ohne daß dadurch die Hydriergeschwindigkeit beeinträchtigt würde.

D) Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeit von Äthylen in wässerigen Suspensionen von gepulverter Aktivkohle

Bestimmt wurde die Sorptionsgeschwindigkeit von Äthylen bei einem Gasdruck von 200 mm Hg in wässerigen Suspensionen verschiedener Konzentration von gepulverter Aktivkohle *(Carbo medicinalis)*. Gemessen wurde ferner, unter ähnlichen Bedingungen, auch die Geschwindigkeit der Desorption des Äthylens, und zwar auf die Weise, daß die Suspension vorangehend bei 400 mm Hg Druck mit dem Gas gesättigt, und dann das bei 200 mm Hg Druck desorbierte Gasvolumen gemessen wurde. Formal läßt sich die Geschwindigkeit der Sorption (Desorption) auch in diesem Fall durch die Gleichung einer Reaktion erster Ordnung beschreiben:

$$\frac{dN}{d\tau} = k_2 (N_\infty - N) \tag{19}$$

woraus:

$$N = N_\infty (1 - e^{-k_2 \tau}) \tag{20}$$

bzw.:

$$\log\left(1 - \frac{N}{N_\infty}\right) = -k_2 \log e \cdot \tau \tag{21}$$

Die Versuchsresultate sind in den Tabellen III und IV verzeichnet. Die im Gleichgewicht sorbierten bzw. desorbierten Gasmengen (die bei den jeweiligen Werten von Druck und Temperatur gemessenen Gasvolumina V_∞, sowie diese Werte auf Normal-ml umgerechnet, N_∞), und die nach Gl. (21) zu berechnenden Konstanten k_2 sind aus der Fig. 9 ersichtlich. Die Kurven der Figur zeigen

Tabelle III

g Kohle / 50 ml	[illegible]				
	5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	25 Min.
	Adsorption			n = 100/Min.	
0	0,277	0,460	0,606	0,708	0,796
0,10	0,405	0,644	0,791	0,865	0,908
0,20	0,363	0,591	0,725	0,819	0,876
0,30	0,302	0,500	0,660	0,752	0,839
0,40	0,280	0,478	0,625	0,720	0,799
0,50	0,232	0,415	0,551	0,660	0,749
0,60	0,213	0,372	0,511	0,619	0,704
0,70	0,184	0,342	0,474	0,582	0,652
0,80	0,186	0,329	0,450	0,554	0,635
0,90	0,170	0,315	0,433	0,537	0,621
1,00	0,156	0,294	0,409	0,506	0,591
1,10	0,147	0,278	0,388	0,481	0,564
1,20	0,121	0,225	0,337	0,426	0,502
1,30	0,122	0,237	0,334	0,421	0,499
	Adsorption			n = 200/Min.	
0	0,415	0,646	0,785	0,854	0,900
0,10	0,576	0,800	0,894	0,941	0,959
0,30	0,474	0,724	0,852	0,926	—
0,50	0,408	0,650	0,789	0,874	0,922
0,60	0,355	0,598	0,736	0,831	0,894
0,80	0,287	0,494	0,640	0,740	0,808
1,00	0,252	0,454	0,596	0,701	0,775
1,20	0,238	0,413	0,546	0,643	0,724
1,40	0,211	0,388	0,526	0,626	0,711
	Desorption			n = 200/Min.	
0	0,292	0,507	0,646	0,754	0,824
0,10	0,600	0,825	0,932	0,981	0,987
0,30	0,503	0,765	0,887	0,944	0,964
0,40	0,478	0,726	0,850	0,911	0,951
0,50	0,400	0,639	0,774	0,866	0,920
0,70	0,323	0,520	0,665	0,761	0,826
0,90	0,206	0,356	0,483	0,577	0,652
1,10	0,223	0,322	0,442	0,550	0,624
1,20	0,100	0,186	0,273	0,346	0,415
1,30	0,130	0,246	0,344	0,427	0,504
1,50	0,105	0,210	0,287	0,371	0,456

Tabelle IV

Adsorption		Desorption	
m, g/50 ml	V∞, ml	m, g/50 ml	V∞, ml
0	6,50	0	6,50
0,10	8,50	0,10	8,00
0,20	9,65	0,30	9,75
0,30	11,90	0,40	11,30
0,40	13,60	0,50	12,80
0,50	15,55	0,70	15,50
0,60	16,90	0,90	17,90
0,70	19,00	1,20	22,00
0,80	20,55		
0,90	22,05		
1,00	24,10		
1,10	26,50		
1,20	27,90		
1,30	29,10		
1,40	30,75		

klar, daß die Abhängigkeit von k_2 von der Konzentration ähnlich verläuft, wie die von k_1.*

---

* Bei Adsorptions- (Desorptions-) Messungen ist die direkte Bestimmung von V_∞ recht langwierig, da das Adsorptions- (Desorptions-) Gleichgewicht sich nur sehr langsam einstellt. Recht brauchbar ist das folgende graphische Verfahren:

Die zu den Zeitpunkten τ_1 und τ_2 sorbierten (desorbierten) Gasvolumina seien V_1 und V_2, dann ist laut Gl. (21):

$$\log\left(1-\frac{V_1}{V_\infty}\right) = -k_2 \log e \cdot \tau_1$$

$$\log\left(1-\frac{V_2}{V_\infty}\right) = -k_2 \log e \cdot \tau_2$$

Subtraktion dieser Gleichungen liefert:

$$\log\frac{V_\infty - V_2}{V_\infty - V_1} = k_2 \log e \cdot \Delta\tau$$

bzw.:

$$V_\infty - V_2 = (V_\infty - V_1)\, e^{k_2 \Delta\tau}$$

woraus:

$$V_2 = V_\infty (1 - e^{k_2 \Delta\tau}) + V_1\, e^{k_2 \Delta\tau} \tag{a}$$

Wie aus Gl. (a) ersichtlich, resultiert eine Gerade, wenn man die zu gleichen Zeitintervallen $\Delta\tau$ gehörigen gemessenen Sorptionsvolumina graphisch aufträgt. Für den Schnittpunkt V_1^* dieser Geraden mit der Geraden $V_1 = V_2$ (bei gleichem Abszissen- und Ordinatenmaßstab ist das die Gerade mit 45° Neigung) gilt:

$$V_1^* = V_\infty (1 - e^{k_2 \Delta\tau}) + V_1^*\, e^{k_2 \Delta\tau}$$

d. h.:

$$V_1^* = V_\infty . \tag{b}$$

Auf diese Weise kann V_∞ bestimmt werden, ohne die Einstellung des Gleichgewichts abzuwarten.

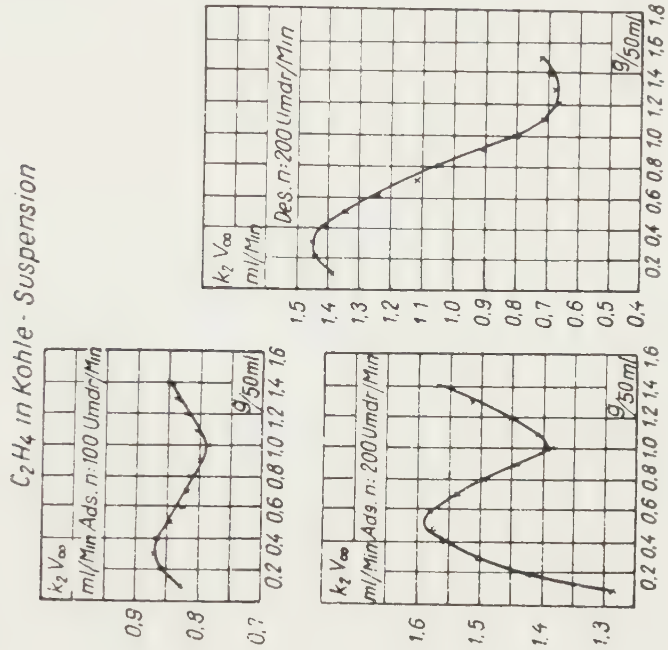

C_2H_4 in Kohle - Suspension
$k_2 V_\infty$ ml/Min
Ads. n: 100 Umdr/Min
0.9
0.8
0.7
0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6
g/50 ml
$k_2 V_\infty$ ml/Min
Ads. n: 200 Umdr/Min
1.6
1.5
1.4
1.3
0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6
g/50 ml
$k_2 V_\infty$ ml/Min
Des. n: 200 Umdr/Min
1.5
1.4
1.3
1.2
1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8
g/50 ml

Abb. 10

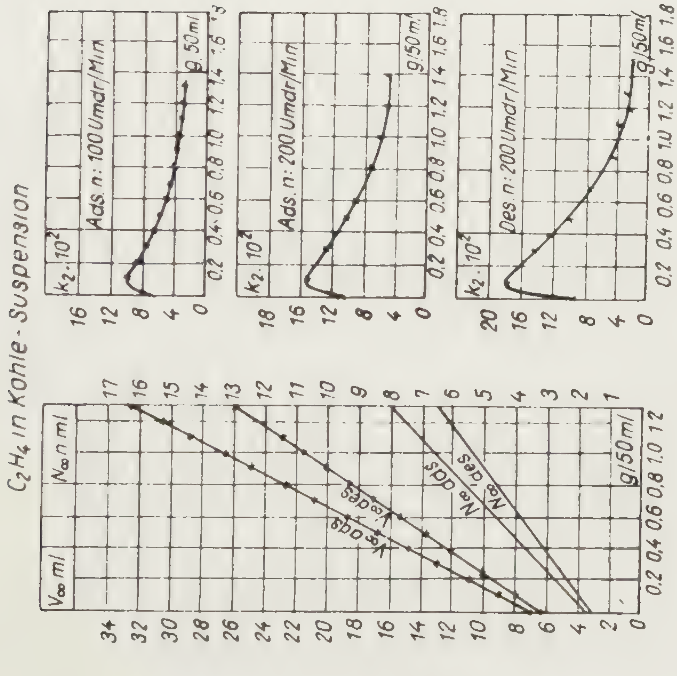

C_2H_4 in Kohle - Suspension
V_∞ ml
N_∞ n ml
V_∞ ads
V_∞ des
N_∞ ads
N_∞ des
34 32 30 28 26 24 22 20 18 16 14 12 10 8 6 4 2 0
17 16 15 14 13 12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1
0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2
g/50 ml
$k_2 \cdot 10^2$
Ads. n: 100 Umdr/Min
16 12 8 4 0
0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8
g/50 ml
$k_2 \cdot 10^2$
Ads. n: 200 Umdr/Min
18 16 12 8 4 0
0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8
g/50 ml
$k_2 \cdot 10^2$
Des. n: 200 Umdr/Min
20 16 12 8 4 0
0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 1.2 1.4 1.6 1.8
g/50 ml

Abb. 9

Bei reaktionskinetischen Messungen ist es üblich, die auf den Zeitpunkt $\tau = 0$ extrapolierten Geschwindigkeiten w_0 miteinander zu vergleichen. Nach Gl. (20) ist:

$$w_0 = \left| \frac{dN}{d\tau} \right|_{\tau \to 0} = k_2 N_\infty . \qquad (22)$$

Die aus den ausgezogenen Kurven der Abb. 9 nach Gl. (22) berechneten Anfangsgeschwindigkeiten (die Werte von $k_2 V_\infty$) sind aus Abb. 10 zu ersehen.

Wie diese Abbildungen bezeugen, ändert sich unter den bei unseren Versuchen obwaltenden Umständen die Anfangsgeschwindigkeit der Sorption bzw. Desorption von Gasen in Suspensionen nach einer Maximum-Minimum Kurve in Abhängigkeit von der Konzentration der Suspension. Diese Feststellung mag bedeutsam sein im Hinblick z. B. auf in Lösung durchgeführte katalytische Hydrierungen. Bei diesen Reaktionen wurde nämlich von zahlreichen Autoren gefunden, daß sich die Geschwindigkeit der Hydrierung als Funktion der Menge des festen Katalysators einer Maximum-Minimum Kurve gemäß ändert. Dieser Ablauf der Kurven, die die Geschwindigkeit als Funktion der Konzentration der Suspension darstellen, ist auf Grund unserer oben dargelegten Untersuchungen leicht verständlich. Die Hydrierung ist nämlich ein zusammengesetzter Vorgang, wobei der langsamste Teilvorgang geschwindigkeitsbestimmend sein muß. Falls die in die Lösung erfolgende Sorption des Gases (des Wasserstoffs) als dieser Teilvorgang anzusehen ist, dann ist es auf Grund unserer Untersuchungen selbstverständlich, daß auch der Brutto-Vorgang, d. h. die Hydrierung sich einer Maximum-Minimum Kurve gemäß mit der Konzentration der Suspension (mit der Menge des suspendierten Katalysators) ändert.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt:

1. Die Auflösungsgeschwindigkeit von Äthylen in reinem Wasser und ohne Rühren ist ein Diffusionsvorgang, bei vorhandenem Rühren hingegen formal eine Reaktion erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante wächst linear mit der Umdrehungszahl des Rührers.
2. Die Auflösungsgeschwindigkeit von Äthylen in verschiedenen wässerigen Suspensionen und unter Rühren ist formal ebenfalls eine Reaktion erster Ordnung, deren Geschwindigkeitskonstante außer der Umdrehungszahl des Rührers auch noch von der stofflichen Beschaffenheit, dem Dispersitätsgrad und der Menge des suspendierten Materials abhängt. Bei kleinen Konzentrationen ist die Geschwindigleitskonstante größer, als in reinem Wasser, in dichteren Suspensionen dagegen kleiner.
3. Handelt es sich um die Suspension eines Adsorbens, so ändern sich die auf den Zeitpunkt $\tau = 0$ extrapolierten Sorptions- und Desorptionsgeschwindigkeiten gemäß Kurven, die ein Maximum und ein Minimum aufweisen.

LITERATUR

1. T. Erdey-Grúz und F. Nagy: Magyar Kémiai Foly. **62**, 397 (1956); Acta Chim. Hung. **12**, 101 (1957).

RATE OF DISSOLUTION OF ETHYLENE IN AQUEOUS SUSPENSIONS OF VARIOUS SUBSTANCES

F. NAGY and G. SCHAY
(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received May 24, 1957

Summary

The following experimental results were obtained:

1. The rate of dissolution of ethylene in pure water, without stirring, is a diffusion process, whereas during stirring the process formally represents a first order reaction, the rate constant of which shows a linear increase with the number of revolutions of the stirrer.

2. The dissolution of ethylene in aqueous suspensions of various substances, during stirring, is formally also a first order reaction, the rate constant of which depends upon the nature of the suspension, on the degree of its dispersity and on the amount of suspended material as well as on the number of revolutions per minute of the stirrer. In the case of low concentrations the rate constant appears increased, in more concentrated suspensions, however, decreased as compared with the value in pure water.

3. In the case of a suspension of an adsorbent, the rates of sorption and desorption, extrapolated to zero time, show a maximum—minimum curve when plotted against the concentration of the suspension.

СКОРОСТЬ РАСТВОРЕНИЯ ЭТИЛЕНА В ВОДНЫХ СУСПЕНСИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Ф. НАДЬ и Г. ШАИ
(Центральный химический исследовательский институт Венгерской Академии Наук, г. Будапешт.)

Поступило 24 мая 1957 г.

Резюме

Установлено, что:

1. Скорость растворения этилена в чистой воде, без мешания — это диффузионный процесс, а во время мешания формально является первостепенной реакцией. Постоянная скорости изменяется линейно с числом оборотов мешалки.

2. Растворение этилена во время мешания в водных суспенсиях различных веществ формально является тоже первостепенной реакцией, постоянная скорости которой зависит от материального качества, степени дисперсии и количества суспенсии, а также от числа оборотов мешалки.

3. В случае суспенсии адсорбента экстраполированные для времени $\tau = 0$ скорости сорпции и десорпции изменяются с концентрацией суспенсии согласно кривой максимум минимум.

Ferenc NAGY
Prof. Dr. Géza SCHAY
Budapest XIV. Hungária körút 114.

ADSORPTION AND DESORPTION OF NITROGEN ON CHARCOAL

P. Fejes and G. Schay

(Central Research Institute for Chemistry, Hungarian Academy of Sciences, Budapest)

Received May 25, 1957

It has been reported in previous papers [1, 2, 3, 4] that, on one hand, adsorption isotherms may be very reliably determined by the method of frontal gas chromatography, provided that short adsorbent columns are used, in which pressure drop may be neglected, and the rate of flow is low enough for adsorption equilibrium being attainable, — and that, on the other hand, the method appears to be most reliable and simple, if both the progress of adsorption within the column and the emergence of the chromatographic front at its end are detected by following the changes occurring in the rate of outflow. In the schematic Fig. 1, outflown gas volume is shown in function of time. The straight line V represents the volume fed into the column during the time τ, and the broken line W the gas volume leaving the column. As has been shown in detail in paper [4], from a feed containing the adsorbable component in volume fraction x in an inert carrier gas, the total amount adsorbed on the column is given by the expression :

$$v\,(t - t_x) = m\,La_x \tag{1}$$

where v is the volume rate of feed, t and t_x are characteristic times to be read from the diagram, m is the mass of adsorbent contained in unit length of the column, L the total length of the column, and a_x the amount adsorbed (measured in gas volume) on the unit mass of the adsorbent, in equilibrium with concentration x. From this figure, it is evident that the left side of (1) is equal to the difference of the ordinates of V and W, respectively, at any time at which, after completion of the adsorption, W is a straight line parallel to V.

In paper [4], relation (1) has been derived on the assumption of sharp fronts, together with but a sketchy proof that it must also remain valid in the case of a diffuse front. A more strict demonstration is as follows. Let z be the position coordinate along the column, and $\xi\,(z, \tau)$ the concentration of the adsorbable component at any cross-section z at the time τ, the limits of variability of ξ being 0 and x. Let us suppose that before starting the experiment ,*i. e.* until the time $\tau = 0$, the dead space V_h^0 before the adsorbent as well as the free space

sL of the adsorbent column proper are filled with pure inert carrier gas. For any moment at which the front of the mixture has already depassed the whole dead space V_h^0 (*i. e.* for any moment after t_h^0, according to Fig. 1) the following material balances can be set up:

For the carrier gas:

$$V_h^0 + sL + v\tau(1-x) = V_h^0(1-x) + s\int_0^L [1-\xi(z,\tau)]\,\mathrm{d}z + \\ + \int_0^\tau w(L,\tau)\,[1-\xi(L,\tau)]\,\mathrm{d}\tau \tag{2}$$

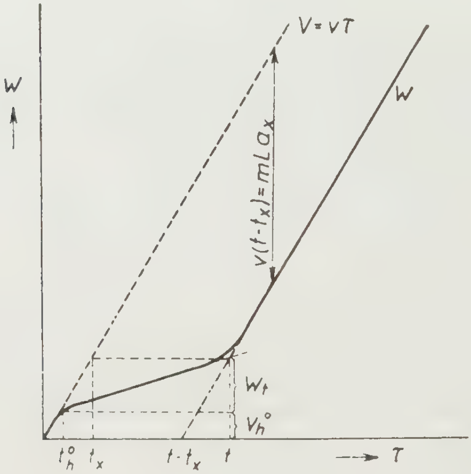


Fig. 1

and for the adsorbable component:

$$v\tau x = V_h^0 x + m\int_0^L a(z,\tau)\,\mathrm{d}z + s\int_0^L \xi(z,\tau)\,\mathrm{d}z + \int_0^\tau w(L,\tau)\,\xi(L,\tau)\,\mathrm{d}\tau\,. \tag{3}$$

Addition of (2) and (3) results in the total balance:

$$m\int_0^L a(z,\tau)\,\mathrm{d}z = v\tau - \int_0^\tau w(L,\tau)\,\mathrm{d}\tau = V(\tau) - W(\tau) \tag{4}$$

where s is the free space in unit length of the column (sL consequently the free space of the whole column), and $w(L,\tau)$ the actual rate of outflow at moment τ. For any time τ pertaining to the straight portion of the W curve after the front has already emerged, the integral on the left side is equal to the total amount adsorbed, mLa_x, and so the validity of relation (1) is now demonstrated, independently of the shape of the chromatographic front. The above deductions are true in the case of adsorption. One may use quite similar arguments in case that the column was first in equilibrium with the mixture of volume fraction x and that, at time $\tau = 0$, the gas stream is changed over to that of the pure carrier gas, by which elution of the adsorbable component is now effectuated. The analogy of relation (4) for this case is :

$$m\left[a_x L - \int_0^L a(z,\tau)\,\mathrm{d}z\right] = \int_0^\tau w(L,\tau)\,\mathrm{d}\tau - v\tau = W(\tau) - V(\tau)\,. \tag{5}$$

So, in the case of desorption curve W is raising above the straight line V, i. e. the rate of outflow is greater than that of the feed, as long as elution is taking place. The two rates become equal after elution is completed, so that V and W eventually become parallel in this case too, and their difference is equal to the total amount adsorbed, ma_xL, again (provided that complete elution can be effectuated by the carrier gas, see later).

Experimental procedure

By the method described, adsorption isotherms of nitrogen were determined on a charcoal "Nuxit-A", activated with zinc chloride, at 20, 40 and 60° C. The adsorbent was present in the form of small cylinders 2—3 mm long and 0,8—1,0 mm thick. Its specific surface was 880 sq.m/g, as computed from the adsorption isotherm of nitrogen at −183° C according to B.E.T. In our U-shaped adsorption vessel, 8,78 gramms of charcoal were contained, purified previous to the experiments by heating for three hours in an oil bath of 200° C, while pumping with a two-stage rotary pump. As this purification process had to be carried out on the adsorption apparatus itself, it was not possible afterwards to check the loss in weight. So this loss was determined on a separate sample, following the same pretreatment, and was found to amount to 15,2%. So, on computing the results of the adsorption experiments, we did reckon with a weight of 7,43 g of charcoal in the vessel. After the purification was completed, the evacuated vessel was filled with pure hydrogen, than, at a given moment, a gas stream was turned on, containing, besides hydrogen, nitrogen in the needed concentration, and at the same time we began to determine the curve $W(\tau)$, by taking readings every 10 seconds on the soap film meter joined to the adsorption vessel.

The adsorption experiment completed, we returned to a stream of pure hydrogen, and determined, in quite a similar way, the curve $W(\tau)$ of the elution process. In view of the flow rates used, every curve could be followed for about 10—15 minutes, according to the volume of about 150 ml of our meter. Notwithstanding the experience that the elution curves staightened out, far within the limits of experimental errors during those times, it was found, nevertheless, that the amounts washed out, as computed from the differences $W - V$, did not amount but to about 75% of those determined in the corresponding adsorption experiments, and this irrespective of the concentration x. According to our experience, the 25% remaining on the adsorbent could not be removed even by a prolonged elution, though a very slow decrease could be ascertained by repeated adsorption experiments. This result cannot be explained except by the assumption, that part of the nitrogen adsorbed is much more strongly bound on the more active parts of the surface of the adsorbent, and the activation energy needed for its desorption is too high for the desorption process to take place at a well measurable rate. This explanation is supported by other experiments in which the air dry adsorbent (laden with a fair amount of water vapour) was not purified as described above, but only washed by a stream of dry hydrogen, for several hours, at the temperature of the subsequent adsorption measurement. Under these circumstances, the amounts of nitrogen adsorbed did not amount but to about one third of those found with the adsorbent heated and evacuated, these amounts, however, could be completely washed out by hydrogen.

In view of the imperfect elution, heating under vacuum had to be repeated before the determination of a new point of the isotherm, belonging to another concentration x. It must be noted, however, that this only became necessary, because the elution experiment had been carried out in every case. If we had not wanted more than to determine adsorption isotherms, it would have sufficed to immediately switch over (without inserting elution) to a gas stream with a greater concentration x_2, after the determination by x_1 was completed, and according to equation (4), the difference $V - W$ observed would directly give the excess amount adsorbed in this case.

In connection with the computations based on the curves observed with the aid of the soap film flow meter, it may be noted that the meter was always held at 20° C, so that every volume was measured as a gas volume at this temperature and at the prevailing atmospheric pressure. According to common use, the amounts adsorbed or desorbed are given in standard ml ; in the material balances (3)—(5), however, values have to be substituted as given in volumes corresponding to 20° and actual atmospheric pressure.

Experimental results and their discussion

I. Adsorption isotherms

Adsorption isotherms of nitrogen, as determined by the method described, are shown in Fig. 2, where experimental points are also recorded. Numerical data are also contained in Table I. It may be seen from this figure, that the isotherms are linear within the limits of experimental errors, and from column 4 of the table, the constancy of a_x/x can be judged. According to the results arrived at in the elution experiments, about one quarter of the amount adsorbed is bound on the more active sites of the adsorbent, more strongly than onto the bulk. Our measurements were carried out at partial pressures exceedingly low as compared to the vapour tension of nitrogen extrapolated to room temperature, and so it may be assumed that we are in the LANGMUIR region of adsorption, and even on its first linear section. If this is also true in connection with the more active centers, then we have an explanation for the linearity of the resulting isotherms. For simplicity's sake, let us assume only two sorts of centres with different activities, the respective slopes of the partial isotherms being k_1 and k_2. The partial amounts adsorbed are then $a_1 = k_1x$ and $a_2 = k_2x$, respectively, and so it is evident that the ratio $a_1/a_2 = k_1/k_2$ is independent of the concentration x. This can be the explanation of the fact that the same fraction is remaining on the adsorbent in the elution experiment, irrespective of the concentration.

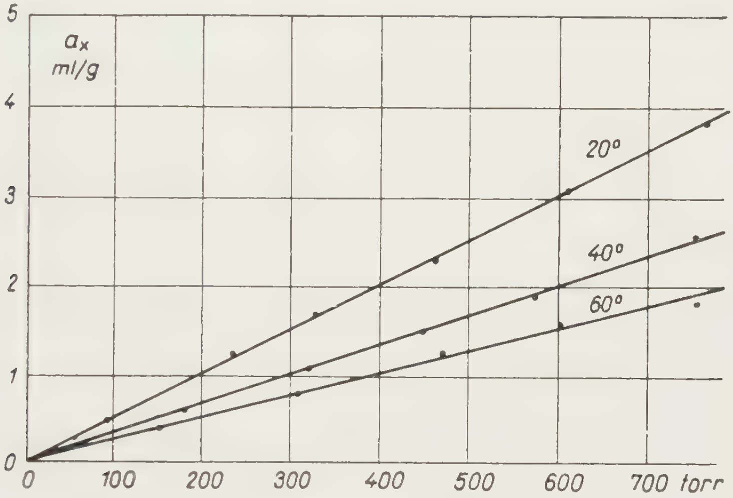


Fig. 2

The experimental points are illuminating as to the great sensitivity of the method used: the least total gas volumes adsorbed and measured were but about 3 ml, which would have been very difficult to reliably ascertain in the usual volumetric apparatus, but nevertheless, even those points are well fitting the smoothed out straight lines.

From the smoothed out straight lines, by the method of isosteric points, a heat of adsorption of —3300 cal/mole results from the isotherms at 20 and 40°, and a value of —3190 cal/mole from those at 40 and 60° C.

The following results were obtained on the above mentioned air dry charcoal: at 750 torr pressure, the specific adsorption was 1,05 at 20° C, and 0,9 ml S.T.P/g at 40° C. Further experiments were not performed on the charcoal treated in this way, but we can estimate a heat of adsorption of about —1600 cal/mole in this case, on the assumption that the isotherms are linear in this case, too (*i. e.* two straight lines are drawn to connect the experimental points with the origin). As the markedly lesser extent of nitrogen adsorption is believed to be caused by the presence of water vapour, a smaller value is also expected for

Table I

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	p_{N_2} torr	x ml/ml	a_x ml, 20°	a_x/x ml, 20°	a_x ml, S.T.P.	v ml/sec	w ml/sec	$\frac{v-w}{v}$	$\frac{a_x v}{v-w}$	$\frac{s}{m}$ ml/g	D_x/mL ml/g S.T.P.	$k \cdot 10^3$ sec^{-1}
20°C	759,1	1,000	4,06	4,06	3,78	0,214	0,069	0,678	5,98	1,92	2,85	6,5
	609,4	0,802	3,31	4,12	3,08	0,121	0,052	0,571	5,80	1,68	2,31	6,5
	464,0	0,612	2,53	4,13	2,32	0,123	0,069	0,439	5,76	1,63	1,63	6,4
	330,4	0,436	1,78	4,08	1,65	0,242	0,167	0,310	5,74	1,66	1,37	6,2
	235,1	0,312	1,32	4,23	1,22	0,256	0,197	0,230	5,74	1,51	0,94	5,8
	95,4	0,126	0,51	4,04	0,47	0,292	0,266	0,089	5,74	1,70	0,41	—
40°C	755,0	1,000	2,75	2,75	2,55	0,208	0,084	0,596	4,61	1,86	1,89	8,9
	577,0	0,764	2,07	2,71	1,92	0,217	0,113	0,479	4,32	1,61	1,50	9,0
	450,1	0,597	1,64	2,75	1,52	0,228	0,145	0,364	4,51	1,76	1,18	8,9
	321,7	0,426	1,18	2,77	1,10	0,236	0,173	0,267	4,42	1,65	0,84	—
	182,9	0,241	0,67	2,78	0,63	0,269	0,229	0,149	4,49	1,71	0,41	—
60°C	756,8	1,000	1,98	1,98	1,83	0,229	0,107	0,533	3,72	1,74	1,42	12,0
	604,2	0,798	1,70	2,13	1,57	0,214	0,118	0,448	3,79	1,66	1,24	11,0
	471,7	0,624	1,35	2,16	1,26	0,219	0,139	0,365	3,70	1,54	0,92	11,0
	309,5	0,409	0,87	2,13	0,81	0,230	0,176	0,235	3,70	1,57	0,63	—
	155,1	0,205	0,46	2,24	0,42	0,241	0,211	0,124	3,71	1,49	0,31	—
									Mean:	1,66		

the heat of adsorption, because water vapour will preferentially occupy the more active parts of the surface.

II. Progress of the adsorption front within the column

There exists a comparatively long period between times t_h^0 and t (see Fig. 1) in which the rate of outflow $w(L, \tau)$ remains constant, this period being connected with the advancement of the adsorption front. The curvatures of W in the neighbourhood of t_h^0 and t, respectively, are a consequence of the front not being sharp, so that both its entrance and emergence are gradually occurring. The protraction occuring at the entrance is not characteristic of adsorption, but is a consequence of diffusion, some mixing being inevitable, notwithstanding that the dead space V_h^0 preceeding the adsorbent has been made as small as possible (capillary tube) and care has been taken that flow through it should be laminar. The emerging front is generally much more protracted than the entering one, and this is due to the intrinsic shape of the adsorption front, though some further broadening may also be caused by diffusion. As we did not work with columns of varying lengths, on the basis of our measurements we cannot state whether a stationary front shape is established within the column. Some consequences, however, follow from the observed constancy of the rate of outflow. To derive them, we may start by equation (4). Let us define a front coordinate l_a by the relation:

$$m \int_0^L a(z,\tau)\,\mathrm{d}z = m\,a_x\,l_a \tag{6}$$

Evidently, l_a is the coordinate of the mass center of the adsorption front. Let w be the constant rate of outflow during the progress of the front, then equation (4) can be written, for any time τ that falls into this interval, as follows:

$$m\,a_x\,l_a = (v - w)\,\tau \tag{7}$$

or in its differentiated form:

$$w = v - m\,a_x\,c_a \tag{8}$$

where:

$$c_a = \frac{\mathrm{d}\,l_a}{\mathrm{d}\,\tau} \tag{9}$$

is the linear velocity of the advancing adsorption front.

Similarly to l_a, another front coordinate l_g may be defined for the front in the free gas space of the column, by the relation:

$$s \int_0^L \xi(z,\tau)\,\mathrm{d}z = s\,x\,l_g\,. \tag{10}$$

From the experimental constancy of w it follows that the velocity of the advancement of this coordinate l_g:

$$c_g = \frac{\mathrm{d}\,l_g}{\mathrm{d}\,\tau} \tag{11}$$

must also be constant. Though we have no clue by which to decide whether the two coordinates l_a and l_g are identical or not, we have every reason to assume that they are advancing at the same rate, *i. e.*:

$$c_a = c_g \tag{12}$$

The contrary of this assumption would mean that the adsorption front and the gas front are continuously drifting apart, so that a final steady state would be impossible, and this is very improbable, at least in the case of rapid, unhampered physical adsorption. It may be noted that constancy of the velocities of the mass centers is not equivalent to constancy of front shapes during their advancement.

As long as the front does not emerge at the end of the column, $\xi\,(L, \tau)$ is equal to zero, and so it follows from equation (3), together with assumption (12):

$$c_a = c_g = \frac{v\,x}{m\,a_x + s\,x} \tag{13}$$

With this value introduced into (8) we have :

$$w = v\left[1 - \frac{a_x}{\dfrac{s}{m} + \dfrac{a_x}{x}}\right] \tag{14}$$

In our case, the ratio a_x/x is constant, independent of x, because the isotherms have been found to be linear. So the rate of outflow w can be computed by (14), if s/m, the specific free space is known. Inversely, the latter quantity may be computed from the measured values of w and the same value should result from any individual experiment, provided that assumption (12) is valid. In Table I we tried to check the validity of (14) in a somewhat different way also ; a slight transformation of (14) gives namely :

$$\frac{a_x\,v}{v - w} = \frac{s}{m} + \frac{a_x}{x} \tag{15}$$

and this expression has to be constant in the case of linear isotherms. From column 9 in Table I, it may be seen that this constancy is fulfilled indeed, within the limits of random scattering, due to experimental errors. This result may be taken as proof of assumption (12), very probable already by itself. The agreement of the values of s/m computed from the experiments is somewhat worse (column 10). This is certainly due to the fact that in this case the scattering of the values of a_x/x is manifesting itself in a cumulative way.

As the result of the above computations, the mean value of s/m, the specific free space of our adsorbent column, appears to be 1,66 ml/g. In separate experiments, the true density of our charcoal "Nuxit-A" has been determined with the aid of helium gas, in a normal volumetric apparatus,and a value of 2,18 g/ml was found. The volume weight was also measured, as far as possible, at the same packing grade as used in the adsorption experiments, with the result 0,567 g/ml, without previous purification. From these figures, together with the purification loss of 15,2% mentioned above, the value of 1,59 ml/g results as the specific free space, in very good agreement with the value computed by relation (14), the more so, when we take into account that the true density of 2,18 g/ml had also been determined on the unpurified charcoal.

III. Elution experiments ; rate of desorption

In connection with our elution experiments, it is obvious that their $W(\tau)$ curves are of a quite different character as compared to those found in the case of adsorption. This may be seen from Fig. 3 : following the curved section around t_h^0 (the curvature in now an upward one, see equation (5)), there is no linear portion, but after a flat inflexion the curve is continuously approaching the straight line parallel to the feed line, $V(\tau)$. So it is evident that apart from the very first period of the experiment, there cannot be established an elution front, advancing at a steady rate in the column, *i. e.* a front defined by the condition, that in some section before it, the adsorbed amount should be invariably a_x, and behind it there should already be a section filled with pure carrier gas. Such state of affairs may perhaps prevail on the portion of the curve extending up to the inflexion point, where the eluent gas did not yet reached the end of the column, although even here it is very doubtful whether there is a section at the feed side of the column where desorption of the adsorbable component has become already complete (apart, naturally, of the amount of about 25% which cannot be washed out during the 10—15 minutes of the experiments,

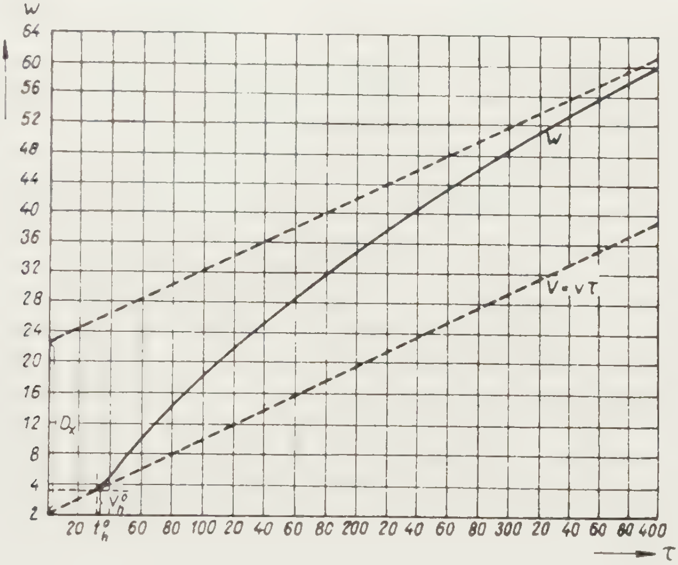


Fig. 3

see above). From this character of the elution curves, it is quite clear that the elution front — if existing at all — would have a breadth by far exceeding the length of the column used. This is not at all surprising, desorption being by all means a slow process requiring activation energy : in the case of physical adsorption this activation energy must be equal to the heat of adsorption. The greater the heat of adsorption, the slower must be the process of desorption.

Among others, the rate of elution must obviously depend on the velocity of the eluent stream of hydrogen as well, and in view of this, we fixed the rate of feed at a constant value of 0,1 ml/sec, with a permitted fluctuation of ±0,01 ml/sec, in order to obtain comparable data.

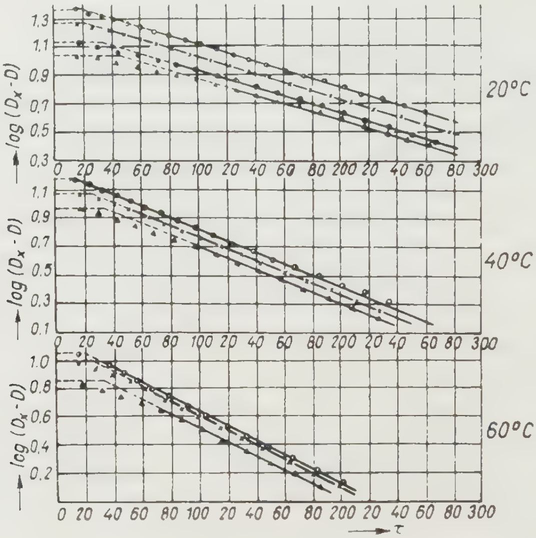


Fig. 4

On inspection, an exponential course seemed to prevail on the sections of the elution curves following the inflexion, and this surmise could, in fact, be verified. Let us denote by $D(\tau)$ the difference $W(\tau) - V(\tau)$, i. e. the total gas volume desorbed until any time τ, and by D_x the final value of $D(\tau)$, pertaining to a period in which $W(\tau)$ has become practically linear again (according to what has been said above, D_x is less by about 25% than the total amount A_x previously adsorbed). When the values of $\log (D_x - D)$ are graphically represented in function of τ, the sections following the inflexion appear to be straight lines (see Fig. 4). From the figure it may be seen that the slope of these straight lines is independent of x, whereas they become steeper with increasing temperature. According to this result, the course of elution as a function of time may be represented by the equation :

$$D_x - D(\tau) = D_x e^{-k(\tau - \tau^*)} \tag{16}$$

which means, of course, a kinetically first order process, with rate constant k. The value τ^* represents a constant shift of the time coordinate, individually different from experiment to experiment, but always near to the time belonging to the inflexion of the $W(\tau)$ curve. In Table I, values of the rate constant k are listed as they have been computed from the individual experiments (at small concentrations x, in view of the small amounts adsorbed, readings on the curved sections of $W(\tau)$ are fairly uncertain, so that no k-values have been computed from such experiments).

The question immediately arises which elementary process should be made responsible for the empirical first order. A clue may be supplied by the temperature dependence of the constant k, for which an activation energy of 3000 cal/mole can be computed from its values at 20 and 40°, and 2500 cal/mole from those at 40 and 60°, according to ARRHENIUS' law. These values are near to those derived for the heat of adsorption from the isotherms, though they are decidedly smaller. Nevertheless, they supply a strong indication towards the view that the constant k is characteristic of the rate of the desorption step proper. It has to be considered, namely, that in the heat of adsorption as computed from the isotherms, the effect of the more active surface parts also is included, causing a raise of the mean value. On the other hand, as repeatedly stated, these more active parts do not participate in the desorption process under the conditions of our experiments and so, on principle, a lower value is to be expected for the heat of desorption, *i. e.* the activation energy of the desorption process.

It goes without comment that the process of desorption must be kinetically a first order one. It is not at once evident, however, that the total rate of elution has to be also of the first order. Under our experimental conditions, the concentration of the adsorbable component is certainly not zero in the free space of the adsorbent during elution, principally not in the initial stages of the process, and so, besides desorption, re-adsorption cannot altogether be neglected. It is probable, however, that the velocity of the gas stream carrying away the adsorbable component is great enough to have the effect that, at any given moment, a nearly uniform concentration x may be established along the short column (of several cm only), *i. e.* that the concentration gradient may be negligibly small in the direction of flow. On this basis and with supposition of LANGMUIR kinetics, the following equation may be set up :

$$-\frac{\partial a}{\partial \tau} = k_d a - k_a x . \tag{17}$$

Here a is the amount adsorbed at the given moment, k_d and k_a are the "rate constants" of desorption and adsorption, respectively. Ther ate of re-adsorption can be written in this simplified form, the covered fraction of the surface being certainly very small. The magnitude of the quasistationary concentration established within the column must obviously depend on the rate at which desorption can compensate for the amount of adsorbable component carried away by flow. We suppose, accordingly, that x can be expressed in (17) as:

$$x = k(w)\, k_d\, a \tag{18}$$

where the factor $k(w)$ is some function of the flow rate w. It is to be expected that this factor decreases with increasing w, our present experiments do not however, give any information in this respect, as only one velocity of the eluent gas had been used. Measurements made on other systems confirm, however, this assumption, as will be reported in a subsequent paper. Substitution of (18) into (17) results in:

$$-\frac{\partial a}{\partial \tau} = k_d \left[1 - k_a k(w)\right] a \tag{19}$$

so that the elution process appears to be of the first order, also with re-adsorption taken into account. Thus, an explanation is found for the experimental first order, as expressed in (16). Provided its validity, the constant k in (16) can be resolved into:

$$k = k_d \left[1 - k_a k(w)\right]. \tag{20}$$

As to the temperature dependence of this constant, we may argue as follows. It is known that k_a is proportional to the number of gas molecules striking unit surface in the case of unit concentration, and this number depends only slightly on temperature (actually it is increasing as the square root of absolute temperaature), and so does probably also the constant $k(w)$ which is connected with the transport caused by flow. So the temperature dependence of k is determined, indeed, almost exclusively by the activation energy contained in the rate constant k_d of the desorption process.

As to the actual concentration x, it may be mentioned that relation (18) is, in all probability, somewhat too simple. Without doubt, the concentration must increase within the column in the direction of flow, and the expression (18) cannot stand but for the mean taken along the whole column length. This mean must, of course, increase with increasing column length, so $k(w)$ must be some increasing function also of the column length. Experiments carried out with varying column lengths will be needed to get an answer to this question.

SUMMARY

Based on material balances, it can be proved that in the case of frontal gas chromatography, the difference of entering and leaving gas volumes is equal to the amount of gas adsorbed until a given moment within the column, irrespective of the front shape. After the front has fully emerged (detectable by the rates of in- and outflow becoming equal), the measured difference is equivalent to the amount adsorbed in equilibrium. Complete adsorption

isotherms can be determined by repeating the measurements with an indifferent gas stream containing the adsorbable component in varying concentrations.

Adsorption isotherms of nitrogen on charcoal were determined by the method described, at 20, 40 and 60° C, with hydrogen as the carrier gas. Up to atmospheric pressure, the isotherms proved to be linear. For comparatively long times, pure carrier gas is streaming out of the column, at a constant rate, during the adsorption in progress. This proves that the breadth of the adsorption front is much less than our column length (not exceeding several cm) and that this narrow front is progressing with steady velocity. From the material balances, not only this latter velocity can be computed in good agreement with measured values, but also the free space of the adsorbent column, without need of separate measurements.

On washing out with hydrogen, after the column has come in adsorption equilibrium with nitrogen, the elution process is becoming kinetically of the first order, soon after its beginning. The activation energy, derived from the temperature dependence of the rate constant, proved to be practically equal to the heat of adsorption, as computed from the adsorption isotherms. Such behaviour is to be expected in the case of physical adsorption.

LITERATURE

1. G. Schay and Gy. Székely: Acta Chim. Hung. **5**, 167 (1954).
2. G. Schay, P. Fejes, I. Halász and J. Király: ibid **11**, 381 (1957).
3. G. Schay: Journ. de Chimie Physique **54**, 47 (1957).
4. G. Schay, Gy. Székely and G. Szigetvári: Acta Chim. Hung. **12**, 309 (1957).

ADSORPTION UND DESORPTION VON STICKSTOFF AUF AKTIVKOHLE

P. FEJES und G. SCHAY

(Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest)

Eingegangen am 25. Mai 1957

Zusammenfassung

Es wird auf Grund von Materialbilanzgleichungen bewiesen, daß bei frontaler Gaschromatographie die von der Kolonne bis zu einem gegebenen Zeitpunkt adsorbierte Gasmenge — unabhängig von der Frontform — gleich ist der Differenz der ein- bzw. ausströmenden Gasvolumina. Die nach dem vollständigen Austritt der Front (erkennbar an dem Gleichwerden der Ein- bzw. Ausströmgeschwindigkeiten) gemessene Differenz ergibt die im Gleichgewicht adsorbierte Gasmenge. Wenn die Messungen mit einem, das Adsorptiv in verschiedenen Mengen enthaltenden, indifferenten Trägergasstrom wiederholt werden, kann man auf diese Weise vollständige Adsorptionsisothermen aufnehmen.

Mit der beschriebenen Methodik wurden Adsorptionsisothermen von Stickstoff auf Aktivkohle bei 20, 40 und 60° C, mit Wasserstoff als Trägergas bestimmt. Bis zu Atmosphärendruck erwiesen sich die Isothermen als linear. Während des Fortschritts der Adsorption strömt für eine verhältnismäßig lange Zeitdauer nur reines Trägergas mit konstanter Geschwindigkeit aus der Kolonne. Dies zeigt, daß die Frontbreite um vieles kleiner ist als die nur einige Zentimeter betragende Länge der benützten Kolonne, und daß diese schmale Front mit einer stationären Geschwindigkeit fortschreitet. Mit Hilfe der Materialbilanzen kann nicht nur diese Geschwindigkeit in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Werten berechnet werden, sondern man kann auch den toten Raum der Adsorptionskolonne ohne eine gesonderte Messung bestimmen.

Wird der Stickstoff aus einer, sich im Adsorptionsgleichgewicht befindlichen Kolonne mit reinem Wasserstoff eluiert, so erweist sich der Prozess bald nach seinem Beginn als kinetisch von erster Ordnung. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante berechenbare Aktivierungsenergie ist praktisch gleich der aus den Adsorptionsisothermen berechneten Adsorptionswärme, wie dies für den Fall reiner physikalischer Adsorption zu erwarten ist.

АДСОРПЦИЯ И ДЕСОРПЦИЯ АЗОТА НА АКТИВНОМ УГЛЕ

П. ФЕЙЕШ и Г. ШАИ
(Центральный химический исследовательский институт Венгерской Академии Наук, г. Будапешт.)

Поступило 25 мая 1957 г.

Резюме

На основании уравнений баланса веществ авторы доказали, что в случае фронтальной газовой хроматографии адсорбированное в колонне до данного момента количество вещества равно разнице объемов входящего и выходящего газов, независимо от формы фронта. Следовательно, измеренная после полного выхода фронта (что впрочем можно узнать из того, что скорость входящего и выходящего потоков становится одинаковой) разница дает равновесное адсорбированное количество. Проводя измерения с индифферентным газом-носителем, содержащим поглощающийся газ в различной концентрации, можно снять полные адсорпционные изотермы

Пользуясь описанным методом, авторы определили адсорпционные изотермы N_2 на активном угле при 20, 40, и 60°C, применяя в качестве носителя H_2. До атмосферного давления изотермы оказались линейными. В процессе адсорпции относительно длительное время выходит из колонны только чистый газ-носитель с постоянной скоростью. Это свидетельствует о том, что ширина фронта является намного меньше всего только несколько сантиметровой длины колонны, и этот узкий фронт продвигается вперед стационарной скоростью. На основании балансов веществ можно высчитать — при хорошем совпадении с найденными величинами — не только эту скорость, но и пустое пространство колонны-адсорбента, без всяких специальных измерений.

Вымывая чистым водородом азот из колонны, оказавшейся в состоянии адсорпционного равновесия, процесс вскоре после начала становится с кинетической точки зрения первостепенным. Энергия активирования, которую можно высчитать из зависимости константы скорости от температуры, практически оказалась равной адсорпционной температуре, высчитанной из адсорпционных изотерм, как это вправе можно было ожидать для физической адсорпции.

Pál Fejes
Prof. Dr. Géza Schay
Budapest XIV. Hungária körút 114.

PROGRESS AND SHAPE OF CHROMATOGRAPHIC GAS FRONTS

K. Oláh and G. Schay

(Institute of Physical Chemistry, Technical University, Budapest)

Received May 25, 1957

The problem of the shape of chromatographic fronts has been the object of many studies, such as Wicke [1], Wilson [2], de Vault [3], Hougen and Marshall [4] and many others. The differential material balance is invariably the starting point of such calculations, written for an infinitesimal layer of the adsorbent column. All the authors mentioned set up this balance (or try to solve the differential equations) on the assumption, that the rate of flow is constant along the whole column, or that at least that of the inert carrier fluid is constant. This assumption must be certainly erroneous for gaseous phases, because the gas volume leaving any elementary layer has to be less than the entering one, by the amount held back by adsorption, provided we assume the pressure to be constant, *i.e.* the rate of flow so small that the pressure drop along the column may be neglected (if this were not the case, our above statement should refer to the mass rate of flow instead of the volume rate). In the present paper we intend to discuss the material balances set up with the flow rate varying from layer to layer and to examine its consequences.

I. The material balances and the rate of progress of the front

The following notations are used :

v : volume rate of the feed
w : volume rate of gas flow as a function of column length and time
x_0 : volume (mole) fraction of the adsorbable component in the feed
a_0 : volume of gas bound in equilibrium on unit mass of the adsorbent
x : volume fraction of the adsorbable component in the free space of the column, as a function of column length and time
a : volume of gas bound on unit mass of the adsorbent, as a function of column length and time
s : free space in unit length of the adsorbent column
m : mass of adsorbent in unit length the of column
z : coordinate of location along the column
τ : time coordinate

For any layer of infinitesimal thickness dz at a spot z in the column, the following differential material balances can be set up on the basis of the entering and outflowing gas volumes, if the variability of the flow rate w is taken into account :

For the non-adsorbable inert carrier gas, with local concentration $1 - x$:

$$s\frac{\partial (1-x)}{\partial \tau} + \frac{\partial (w(1-x))}{\partial z} = 0 \tag{1}$$

A similar balance can be written for the adsorbable component, plus an additional term, taking into account the fact,that the amount of this component in the gas stream is also changed because adsorption is taking place :

$$s\frac{\partial x}{\partial \tau} + m\frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial (w x)}{\partial z} = 0 \tag{2}$$

The sum of (1) and (2) gives the overall differential balance :

$$m\frac{\partial a}{\partial \tau} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \tag{3}$$

i. e. the volume rate of the total gas stream is changing from spot to spot by the equivalent of the amount adsorbed. Before the front where $a = 0$, and behind it, where $a = a_0$ (adsorption equilibrium already reached) the rate is constant, $\partial w/\partial z = 0$, because $\partial a/\partial \tau = 0$. Behind the front w is of course equal to v, the rate of feed. Before the front, however, where pure carrier gas is streaming out of the column, the following expression can be derived from the overall balance of the adsorption taking place in the advancing front :

$$w_0 = v\left(1 - \frac{a_0}{\frac{s}{m} + \frac{a_0}{x_0}}\right) \tag{4}$$

The derivation is as follows. As long as the adsorbable component does not appear at the end of the column, the following relations are valid, based on the material balances set up for the whole length of the column :

For the carrier gas:

$$v(1 - x_0) - w_0 = s\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\int_0^L (1-x)\,\mathrm{d}z \tag{5}$$

For the adsorbable component :

$$v x_0 = s\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\int_0^L x\,\mathrm{d}z + m\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau}\int_0^L a\,\mathrm{d}z \tag{6}$$

and the sum of (5) and (6) :

$$v - w_0 = m \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau} \int_0^L a \,\mathrm{d}z \tag{7}$$

We introduce a front coordinate l_a of the adsorbed phase, defined by the relation :

$$m \int_0^L a \,\mathrm{d}z = m a_0 \, l_a \tag{8}$$

with the linear velocity :

$$c_a = \frac{\mathrm{d}\, l_a}{\mathrm{d}\tau} \tag{9}$$

Similarly, we also define another front coordinate l_g and the velocity c_g of its progress belonging to the gaseous phase in the free space of the column, by the relations :

$$s \int_0^L x \,\mathrm{d}z = s x_0 \, l_g \tag{10}$$

and :

$$c_g = \frac{\mathrm{d}\, l_g}{\mathrm{d}\tau} \tag{11}$$

Equations (6) and (7) can then be written as follows :

$$v x_0 = s x_0 \, c_g + m a_0 \, c_a \tag{6'}$$

$$v - w_0 = m a_0 \, c_a \tag{7'}$$

For the present, we cannot state whether the coordinates l_a and l_g are identical or not, *i.e.* whether gas front and adsorption front coïncide or not, but it seems reasonable to assume that they progress with the same velocity, so that :

$$c_a = c_g \tag{12}$$

This assumption may not be valid from the beginning, but must be true for later stages when the fronts have assumed a steady shape. Condition (12) is, indeed, indispensable for a steady progress, for the contrary would mean that the two fronts are continuously drifting apart, which is incompatible with stationarity. As we are only discussing steady front shapes in the following, we can rely upon relation (12). With this, (6′) and (7′) yield, on the one hand :

$$\frac{v - w_0}{m a_0} = \frac{v \, x_0}{s x_0 + m a_0} \tag{13}$$

the solution for w_0 being the expression (4) ; on the other hand :

$$c_a = c_g = \frac{v\,x_0}{m\,a_0 + s\,x_0} = \frac{v}{m}\;\frac{1}{\dfrac{s}{m} + \dfrac{a_0}{x_0}} . \tag{14}$$

In connection with these results, it must be noted, that the starting relations (5) and (6) are only valid on the condition that the concentration of the adsorbable component is x_0 already in the gaseous phase at the entrance section of the column. That means that our reflections cannot be applied but to such time intervals in which the whole of both fronts are contained in the column. During such periods, according to (4), the outflow rate of the carrier gas must be constant and, according to (14), the fronts must proceed in the column with constant velocity. Copious experimental proof exists for the establishment of such conditions, even in very short, only several cm. long adsorbent columns in the case of rapid, unhampered physical adsorption, with flow rates of several tenths of a ml. per second, or more precisely, a constant rate of outflow can be in fact measured for more or less long periods during which adsorption is progressing in the column [5, 6].

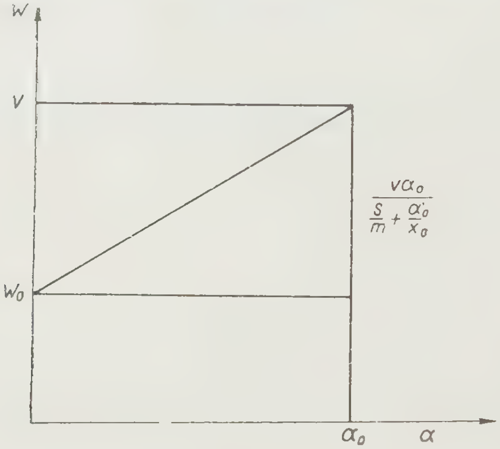


Fig. 1

Thus far we cannot state anything about the shape of the advancing front. The constancy and equality of c_a and c_g do not even exclude, *e. g.* the possibility of the fronts continuously broadening during their progress, because these velocities do not belong but to the mass centers of the adsorption and gas front, respectively. The front shape could only be derived from the system of differential equations (1)—(3). As this system does not contain, however, but two independent relations, whereas there are three dependent variables

(w, x and a), it is evident, that some further relation is needed for an unambiguous solution. We now want to discuss what sort of a third relation gives a solution representing a stationary shape of the fronts. In view of the fact, that the local changes of w are caused by the elimination of part of the gas stream, as a consequence of adsorption taking place, it is evident that some unambiguous relation must exist between w and a along the steady front. Though any function is conceivable growing from w_0 to v when a is changing from 0 to a_0, the simplest assumption is, that the relation is a linear one. This linear function is given by the following expression (as visualised in Fig. 1) :

$$w = v\left(1 - \frac{a_0 - a}{\dfrac{s}{m} + \dfrac{a_0}{x_0}}\right) \tag{15}$$

or differentiated with respect to z :

$$\frac{\partial w}{\partial z} = \frac{v}{\dfrac{s}{m} + \dfrac{a_0}{x_0}} \frac{\partial a}{\partial z} = m\, c_a \frac{\partial a}{\partial z} \tag{16}$$

Substitution of this expression into (3) results in a partial differential equation for a :

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} + c_a \frac{\partial a}{\partial z} = 0 \tag{17}$$

The adsorbed amount a being a function of z and τ, it follows from (17), according to the rules of differentiation of functions of two independent variables :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right)_a = c_a = \text{const.} \tag{18}$$

i. e. any point of the adsorption front is proceeding with the same velocity. This means, that the front has a steady shape. On inverting this statement we may also interprete it in the sense, that the distribution (15) of w must be characteristic of the steady front, though mathematically this is but a sufficient condition, and it had to be proved that it is also a necessary one. Physically, however, it is at least very improbable, that there may be other functions besides (15) leading to the same result expressed in (18).

Notwithstanding the above deductions, equation (15) is not the third relation needed for the determination of the steady front shape. The differential equation (17) derived from it is fulfilled namely by any arbitrary function :

$$a = G\left(\tau - \frac{z}{c_a}\right) \tag{19}$$

One can certainly fix as limiting conditions:

$$\begin{aligned} a &= 0 \quad \text{when} \quad \tau = 0 \quad \text{and} \quad z = \infty \\ a &= a_0 \quad \text{when} \quad \tau = \infty \quad \text{and} \quad z = 0 \end{aligned} \tag{20}$$

but these are not sufficient for the determination of the front shape (the limits have been given at infinity in view of the possiblility of the steady front extending into infinity in theory; practically ∞ could be replaced by > 0, but that would not be any gain either).

From the requirement of stationarity it follows, however, by any means, that the local concentration x must be some definite function of a, the amount adsorbed at the same spot and at the same time:

$$x = F(a)\,. \tag{21}$$

According to the assumption of DE VAULT, this function should be the adsorption isotherm representing thermodynamical equilibrium. In Part II it will be shown that this assumption cannot be justified, but it can be judged without detailed proof, that it cannot be valid, because on principle a steady state of flow can never correspond to thermodynamical equilibrium. Our above deductions however, suffice to determine the function F without ambiguity.

For this end we may start from the differential material balance of the adsorbable component, as expressed by (2):

$$s\frac{\partial x}{\partial \tau} + m\frac{\partial a}{\partial \tau} + x\frac{\partial w}{\partial z} + w\frac{\partial x}{\partial z} = 0 \tag{22}$$

where we can put, according to (14) and (15):

$$w = v - m\,c_a\,(a_0 - a) \tag{23}$$

By introducing the notation:

$$G' = \frac{\mathrm{d}\,G}{\mathrm{d}\left(\tau - \dfrac{z}{c_a}\right)} \tag{24}$$

the partial differential quotients occuring in (22) can be expressed as:

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = \frac{\mathrm{d}\,x}{\mathrm{d}\,a}G'; \qquad \frac{\partial a}{\partial \tau} = G'; \qquad \frac{\partial w}{\partial z} = m\,c_a\frac{\partial a}{\partial z} = -\,m\,G';$$

$$\frac{\partial x}{\partial z} = -\frac{1}{c_a}\frac{\mathrm{d}\,x}{\mathrm{d}\,a}G' \tag{25}$$

Incidentally, it may be noted that from these expressions :

$$c_g = \left(\frac{\partial z}{\partial \tau}\right)_x = - \frac{\partial x/\partial \tau}{\partial x/\partial z} = c_a \tag{26}$$

so it can be seen, that the existence of the definite function (21) is the necessary condition that both adsorption and gas fronts should be stationary.

On introducing the expressions (25) into (22) and taking into account (14) as for the magnitude of c_a, the following differential equation results :

$$\frac{\mathrm{d}\,x}{1 - x} = \frac{\mathrm{d}\,a}{\frac{a_0}{x_0}(1 - x_0) + a} \tag{27}$$

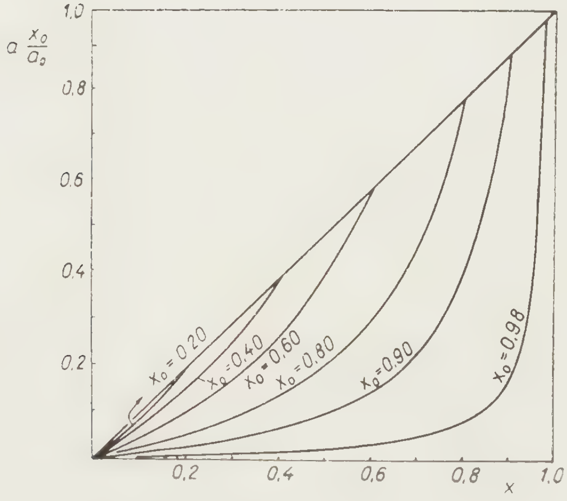


Fig. 2

which can be solved, with the self-evident limiting condition $F(0) = 0$, to :

$$- \ln(1 - x) = \ln\left[\frac{a_0}{x_0}(1 - x_0) + a\right] - \ln\left[\frac{a_0}{x_0}(1 - x_0)\right]$$

or :

$$x = \frac{a\,x_0}{a_0(1 - x_0) + a\,x_0} \quad \text{or} \quad a = a_0\,\frac{x(1 - x_0)}{x_0(1 - x)}\,. \tag{28}$$

It can be seen that the expressions (28), representing the functional relation between a and x within the steady front, are independent of the shape of the adsorption isotherm, depend, however, very markedly on the volume fraction x_0 of the adsorbable component in the feed. This dependence is shown in Fig. 2 where the course of the function ax_0/a_0 is plotted against x, at different values of x_0. It may be seen that this function is always represented by a curve lying on the right side of the straight line $a/a_0 = x/x_0$, (the diagonal of the figure) and that its departure from this straight line becomes greater and greater, with the value of x_0 approaching unity, *i. e.* with the increase of the concentration of the adsorbable component in the feed. At the limit $x_0 = 1$ (the pure component) the curve is degenerating into two straight lines, the base and the right side of the rectangle in Fig. 2, respectively. This means that for any value $a > 0$, x must assume the value $x_0 = 1$. Mathematically, any value $x < 1$ can occur where $a = 0$, *i. e.* in the section of the column preceding the adsorption front. Physically, however, it is obvious that the conditions $a = 0$ and $x > 0$ are incompatible, provided that x refers to an adsorbable component. So we are led to the conclusion that in this case, *i. e.* $x_0 = 1$, the gas front has to be quite sharp, the concentration drop, from $x = 1$ to $x = 0$, had to occur in a mathematical plane. This cannot, of course, be true in reality. We must remember that, on setting up the material balances, we have assumed concentration and flow rate to be variable only in the lengthwise direction (coordinate z), whereas in reality, they vary also in the directions perpendicular to that of flow. Even in the direction z, we neglect the effect of lengthwise diffusion, caused by the existence of a concentration gradient within the gas front. In the experimental part IV we return to the question of how far this simplification may be justified.

II. The front shape in the case of LANGMUIR kinetics

As the material balances do not lead to any definite statement as to the shape of the front, it is evident that this latter must be determined by the kinetics of the adsorption process, or more exactly by the interaction of the rates of adsorption and of gas flow, respectively. In order to clear up this interaction, we may visualise some distribution of finite steepness of the adsorbable component within the column, and assume a state of rest at the given moment. If flow is now thought to set in, it will have a tendency to carry the gas front away from that of the adsorbed phase. As a consequence, there must inevitably exist some deviation from the equilibrium values at any moment, *i. e.* during flow, values of a and x pertaining to the same cross-section of the column cannot represent an equilibrium pair, according to the adsorption isotherm. So the compensating process of adsorption or desorption must set in, aiming towards restitution of the equilibrium ratio between a and x. Whereas the progress of the gas front is directly caused by the flow, the driving force for the advancement of the adsorption front cannot be but a deviation from equilibrium, the more so in view of the fact, that there is an adhering gas film on the surface of the solid which does not participate in the flow. So, on principle, it is inconceivable that a and x should be in thermodynamical equilibrium within the steadily progressing front. stationarity can be, on the contrary, only the result of a dynamic equilibrium between the two antagonistic processes.

Let, at the moment τ, the concentration have the value x at the cross-section z. In the stationary state, this progresses with velocity c_g, as derived in Part I. The velocity of the gas stream is, however, w/s, consequently, if the compensating process of adsorption did not take place, the concentration at the envisaged cross-section of the front would change during the infinitesimal time $\mathrm{d}\,\tau$ by :

$$\mathrm{d}\,x = \left(\frac{\partial\,x}{\partial\,z}\right)_\tau \left(\frac{w}{s} - c_g\right) \mathrm{d}\,\tau \tag{29}$$

This change has to be compensated by the process of adsorption taking place at a finite rate, by which process the concentration x would also be changed if there were no flow. Let the rate of change of the concentration, caused only by adsorption, be denoted by $-(\partial\,x/\partial\,\tau)_{w=0}$ (for a given x, this rate is of course a function of the amount a actually adsorbed at the same spot). This rate must compensate during the time $\mathrm{d}\tau$ for the change $\mathrm{d}x$, as expressed by (29), if the front has to be stationary. So the following equality must hold for this case :

$$\left(\frac{\partial\,x}{\partial\,\tau}\right)_{w=0} = \left(\frac{\partial\,x}{\partial\,z}\right)_\tau \left(\frac{w}{s} - c_g\right) \tag{30}$$

According to the relation existing between the differential quotients of any function of two independent variables :

$$\left(\frac{\partial\,x}{\partial\,z}\right)_\tau \left(\frac{\partial\,z}{\partial\,\tau}\right)_x + \left(\frac{\partial\,x}{\partial\,\tau}\right)_z = \left(\frac{\partial\,x}{\partial\,z}\right)_\tau c_g + \left(\frac{\partial\,x}{\partial\,\tau}\right)_z = 0 \tag{31}$$

so that (30) can be transformed into :

$$\left(\frac{\partial\,x}{\partial\,\tau}\right)_z = -\left(\frac{\partial\,x}{\partial\,\tau}\right)_{w=0} \frac{c_g}{(w/s) - c_g} = -\frac{s\,x}{m\,a}\left(\frac{\partial x}{\partial\tau}\right)_{w=0} \tag{32}$$

the last transformation being based on the expressions (15) of w and (14) of c_g, further on the relation (28) between a and x.

Equation (32) describes the change of the concentration x in the function of time at any fixed cross-section of the column. It is evident that this cross-section may also be the end of the column, and so (32) is also giving the shape of the front leaving the column, in the function of time. It is clear that a decisive factor determining this shape is the rate of adsorption, the differential quotient $-(\partial\,x/\partial\,\tau)_{w=0}$, which is, in turn, depending on the kinetics of the adsorption process.

Subsequently we assume validity of LANGMUIR kinetics. The rate of adsorption can be expressed then as :

$$-\left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{w=0} = k_a\, x\,(1-\Theta) - k_d\,\Theta \tag{33}$$

k_a and k_d being the rate constants of adsorption and desorption, respectively, at the given pressure and temperature, whereas Θ stands for the fractional coverage of the surface corresponding to the amount adsorbed, a. In view of the forcible relation (28) between a and x, one can write for this Θ:

$$\Theta = \frac{a}{a_0}\,\Theta_0 = \frac{x\,(1-x_0)}{(1-x)\,x_0}\,\Theta_0 \tag{34}$$

and :

$$k_d\,\Theta_0 = k_a\, x_0\,(1-\Theta_0) \tag{35}$$

a_0 and x_0 being an equilibrium pair of values.

Using these two relations, we can write instead of (33) :

$$-\left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{w=0} = k_a\,\frac{x\,(x_0-x)}{1-x}\left(1+\frac{1-x_0}{x_0}\,\Theta_0\right) \tag{36}$$

This expression of the rate of adsorption has to be substituted into (32). By further using the value of x/a, as expressed by (28), the final differential equation of the front shape in the gas phase becomes :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_z = k_a\,\frac{s}{m a_0}\left(\frac{x_0}{1-x_0}+\Theta_0\right) x\,(x_0-x) \tag{37}$$

which can be immediately integrated. The equation of the resulting curve representing the shape of the gas front is then :

$$\ln\frac{x}{x_0-x} = K\,(\tau-\tau_{1,2}) \tag{38}$$

where $\tau_{1/2}$ is the moment at which the concentration $x_0/2$ is just passing the cross-section and K is a constant independent of the front :

$$K = k_a\,\frac{s\,x_0}{m a_0}\left(\frac{x_0}{1-x_0}+\Theta_0\right) \tag{39}$$

The front curve, as described by (38), is of the typical well-known S-shape, attaining the values $x = 0$ and $x = x_0$ asymptomically, so that, in principle, it should extend to infinity in both directions. Practically, however, a steady front can also be established in more or less short columns of finite length provided the adsorption process is rapid enough. There are many experiments corroborating this view, among others, those cited in Part IV. The practical breadth of the front depends mainly on the steepness of the curve at the inflexion occurring at $x_0/2$. The tangent at this point of the curve (38) is :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{x_0/2} = \frac{K}{4} x_0 \tag{40}$$

so that, under otherwise identical conditions, the S-curve is the steeper the greater the mole fraction x_0 of the adsorbable component in the gas fed into the column. This means, that the sharpness of the front is increasing together with the concentration of the gas in the feed, and very rapidly, too, because constant K is also increasing very strongly in this case, according to (39). The basic cause underlying this sharpening of the front is the circumstance that, according to the material balances discussed in Part I, in the front of stationary shape, with increasing concentration x_0, the coupled values of a and x are diverging more and more from the equilibrium values (see Fig. 2), and as a consequence, the rate of adsorption is rapidly increasing within the front. This statement should be valid, of course, also in cases where the rate of adsorption is not governed by LANGMUIR kinetics, as has been postulated in (33).

If the feed is the pure adsorbable component, *i.e.* $x_0 = 1$, then K and with it the steepness of the gas front become infinite, which means a quite sharp front. This result has already been obtained in Part I, independently of the kinetics of the process.

According to the kinetic picture of the establishment of a stationary front, as discussed above, the conditions necessary for the existence of such a front cannot be fulfilled but in the case that the concentration x, as given by (28), is greater than the equilibrium value belonging to a. Graphically, this means that the curves shown in Fig. 2 must fall on the right side of the equilibrium adsorption isotherm for a stationary front to be possible. In connection with this result, it must be pointed out that, mainly after DE VAULT, there is a widespread opinion, that a steadily advancing adsorption front cannot be established but in the case of a downward bent isotherm, and is impossible already in the case of a linear isotherm, not to mention isotherms with upward curvature. According to Fig. 2, however, such a front is certainly possible in the case of the isotherm being linear and in that of an upward bent isotherm also, provided its curvature is not too excessive.

In connection with front curve (38), it may be mentioned that it refers to the concentration in the gas phase. Generally, the front of the adsorbed phase does not coïncide with it, for according to (28)

$$\ln \frac{a}{a_0 - a} = \ln \frac{x}{x_0 - x} + \ln (1 - x_0) \tag{41}$$

and the point of half height of the S-curve in the adsorbed phase is lagging behind that in the gas phase by a constant time :

$$\Delta \tau_{1/2} = - \frac{\ln (1 - x_0)}{K} \, . \tag{42}$$

In Part I, it has been pointed out, that such a steady lag between the two fronts is not excluded by relation (12) which is one of the main bases of our deductions.

III. The front shape when diffusion is also considered

Hitherto the concentration x has been assumed to be everywhere the same in the cross-section z, independently of how distant the elementary volume considered is located from the surface of the adsorbent. In reality, however, we know that there is a gas film adhereing to the solid surface, which does not take part in the flow and through which concentrations must be equalized by diffusion, if there is a difference of concentrations between the inner part of the gas space and the layer immediately adjoining the surface. It is clear that the kinetics of adsorption are creating just such a difference within the advancing front, and so neglection of the diffusion does not seem to be justified. The following relation can be set up :

$$- \left(\frac{\partial x}{\partial \tau} \right)_{w=0} = \frac{D}{\delta} (x - x') \tag{43}$$

where D is the diffusion constant, δ the thickness of the adhereing film, x the concentration in the inner gas space and x' that at the surface (as distinct from the concentration a in the adsorbed phase).

As, however, the concentration difference $x - x'$ is a consequence of adsorption taking place on the surface itself, it is clear that in the stationary front the gas must be bound by adsorption at the same rate at which it is carried to the surface by diffusion, *i. e.* the rates of the two processes coupled in series must be identical. Accordingly, the following relation must also hold, together with (43), provided we are again assuming Langmuir kinetics :

$$- \left(\frac{\partial x}{\partial \tau} \right)_{w=0} = k_a x' (1 - \Theta) - k_d \Theta \, . \tag{44}$$

In this latter equation we substitute the value of x', from (43), that of Θ from (34) and that of k_d from (35). We also introduce the new constant :

$$B = \frac{k_a \delta}{D} . \tag{45}$$

With these, we have instead of (44) :

$$-\left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{w=0} = k_a \frac{1 - \frac{a x_0}{a_0} - (1 - x_0) \frac{a}{a_0} \Theta_0}{1 + B\left(1 - \frac{a}{a_0} \Theta_0\right)} \tag{46}$$

We may introduce here the value of a/a_0 as expressed by x, according to (28), because this latter relation is independent of the kinetics, so that it must remain valid also in the present case. This transformed expression (46) has then to be substituted into equation (32), determining the shape of the gas front. In connection with this latter equation we may note that the factor containing the linear velocities is also independent of the kinetics (perhaps with the restriction that, strictly speaking, s should mean the space left free after the volume of the adhereing layer of thickness δ has been subtracted) and so the value of $x\,a$ has to be taken from (28), in (32) too. With these substitutions and after suitable transformation, the following differential equation results for the front curve :

$$\left[\frac{1 + B}{x(x_0 - x)} - B \frac{1 - x_0}{x_0} \frac{1}{(x_0 - x)(1 - x)}\right] \mathrm{d}x = \frac{K}{x_0} \mathrm{d}\tau \tag{47}$$

where K is again defined by (39).

With the half time $\tau_{1/2}$, connected with the value $x = x_0/2$, the solution of this differential equation is :

$$\ln \frac{x}{x_0 - x} + B \ln \frac{x(2 - x_0)}{(1 - x)\,x_0} = K(\tau - \tau_{1/2}) \tag{48}$$

We see therefrom, that by consideration of the diffusion process, the symmetry of the S-shaped front curve is distorted, and the more so, the smaller the value of x_0.

The steepness of the front curve at the point $x = x_0/2$ is now, instead of (40) :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial \tau}\right)_{x_0/2} = \frac{K}{4} \frac{x_0}{1 + \frac{B}{2 - x_0}} \tag{49}$$

In view of the meaning of K, this result does not invalidate our former statement that the front must become increasingly sharper with growing concentration x_0 in the feed.

In connection with the front curves we have derived, it is noteworthy that neither (38) nor (48) do contain the flow rate explicitly, which means that the front shape is independent of this rate. At first sight, this statement may seem paradoxical, it must be considered, however, that our equations give the front shape as a function of time. Were we to consider the shape of the front along the length of the column at a given moment, than this shape would be, of course, the more stretched, the greater the flow rate. Our equations mean that the front breadth, taken in this sense, is just proportional to the flow rate.

IV. Experimental support

We want to present here some experimental facts in support of the theory we have propounded in the foregoing. As a first point, it seems desirable to show that the flow rate w varies in fact according to our assumption. This variation cannot of course, be observed within the column, and so we endeavoured to check the validity of expression (4) of the rate of outflow at the end of the column, w_0. Relation (14) can be transformed for this purpose :

$$a_0 \left(\frac{v}{v - w_0} - \frac{1}{x_0} \right) = \frac{s}{m} \tag{50}$$

The right side, being the specific free space of the adsorbent column, must of course, be constant. The quantities on the left side are, on the other hand, varying from experiment to experiment, but can be measured directly. For the same adsorbent, an identical value of s/m must result from different experiments, provided relation (50) is true. Adsorption isotherms have been determined on the basis of the rate of outflow in many cases, as reported in other papers [5, 6]. The results of one set of this sort of experiments are summarized in Table I, presented with regard to relation (50). The data refer to the adsorption of carbon

Table I

Adsorption of CO_2 on charcoal, at 0° C; H_2 as carrier gas

a_0 ml s.t.p./g	v ml/min	w_0 ml/min	x_0 ml/ml	s/m ml/g
56,2	20,1	0,73	1,000	2,13
53,0	22,2	3,70	0,862	2,12
47,1	25,5	9,40	0,649	2,12
36,0	17,1	10,63	0,387	2,20

dioxide on a charcoal "Nuxit-A", at 0° C. From the last column, it may be seen, that the scattering of the computed values of s/m is very small indeed, which result is the more significant because the expression in brackets, on the left side of (50), is the difference of two comparatively great numbers, so that the computation is very sensitive to experimental errors. The agreement is similar in other cases also, so that expression (4) of the outflow rate can be accepted as experimentally verified with great certainty, with the restriction, however, that adsorption should be of the rapid physical type.

The experiments cited are also decisive from another point of view. Although the length of the adsorbent columns used did not exceed several cm, we could nevertheless measure the above constant rates of outflow for fairly long time intervals. This proves the adsorption front to progress not only at a constant rate, but also to develop a practically stationary shape in so short columns, with a breadth materially smaller even than the column length. In connection with this, it may be mentioned that adsorption of nitrogen on charcoal has also been investigated by this method, at room temperature and somewhat above it. Within the limits of experimental error, the adsorption isotherms proved to be linear up to atmospheric pressure. Notwithstanding this linearity, relation (4) gives excellent agreement also in this case, and from the lengths of the intervals during which w_0 was constant, it may be concluded that the stationary fronts did not develop a greater breadth than in the case of CO_2, *e. g.*, although the isotherms of this latter show a distinct downward bend of the LANGMUIR type. This result is corroborating the conclusion of our theoretical deductions that a stationary front can be established also in the case of a linear isotherm.

The experiments cited also furnish data concerning the possible role of lengthwise diffusion. In the intervals just before and after the period in which w_0 is constant, *i. e.* in the intervals during which the front is entering and leaving the column, the rate of outflow is continuously changing (from v to w_0 when the front is entering, and back from w_0 to v when it is leaving). The time intervals needed for these changes of flow rates are a measure of the breadth of the front. Some mixing is, of course, inevitable at the beginning of the feeding process, when the stream of pure carrier gas is changed into that of one containing the adsorbable component, and as a consequence, the entering front is not quite sharp either. According to our former discussion, in the case of adsorption taking place within the column, the breadth of the leaving front is mainly determined by the stationary front shape. Similar experiments were performed, however, also with the couple H_2 and He, neither of which suffers adsorption near room temperature, and in this case the leaving front did not exhibit a sensibly greater breadth than the entering one. This proves, that in the case of our short columns and of the low flow rates used, the effect of lengthwise diffusion is practically negligible.

Some of the experiments cited were carried out so that the distribution of concentrations in time had been determined by measuring the heat conductivity of the leaving gas, *i. e.* the shape of the leaving front had been determined. Such front curves are shown in Fig. 3, for mixtures of H_2 and CO_2 at different concentrations x_0, again on charcoal, but now at 20° C. The adsorption isotherms of CO_2 are very satisfactorily described by LANGMUIR's equation, so the front curves have to be of the above deduced *S*-shape, if our theory is valid. In Fig. 3, galvanometer deflections are recorded as directly read. These deflections are not strictly proportional to the concentrations, the less so, since the flow rate is also changing from instant to instant. The inertia of the galvanometer had to be taken into account, too. Nevertheless, it is quite clear from the figure that the curves are in fact of the expected *S*-shape, somewhat more protracted at their upper ends where x is nearing to x_0, which behaviour is in agreement with equation (48) of the front shape. Obviously, the curves are in accordance with the inference of our theory, that the sharper the front, the greater the concentration x_0.

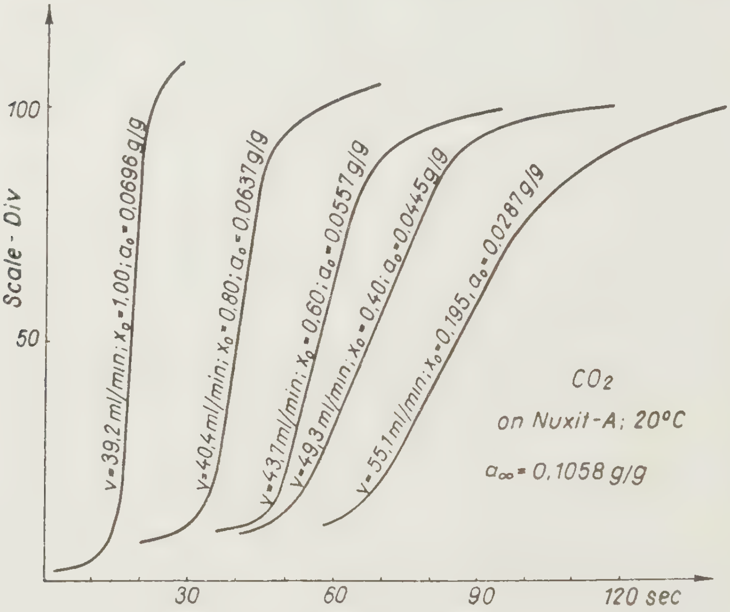


Fig. 3

So, on the whole, we feel justified to believe, that our theory is confirmed on every point by experiment.

SUMMARY

It is demonstrated that, in the case of gas chromatography, on setting up the differential material balances, it cannot be neglected that the flow rate of the gas must vary from place to place, as a consequence of adsorption taking place within the advancing front. Condition of a stationary front shape is that the volume rate of flow should be a linear function of the amount momentarily adsorbed in any considered cross-section. With this condition, solution of the differential material balances shows that in the steady state the gas front advancing in the free space of the column must precede the front of the adsorbed phase, and that, as a consequence, adsorption equilibrium is not reached in the stationary front. The actual deviation from equilibrium is the driving force for the advancement of the adsorption front, wherefore the steady front shape is determined by the kinetics of the adsorption process. On the assumption of simple Langmuir kinetics, a symmetrical *S*-shape is obtained for the stationary front, which appears somewhat distorted when an adhereing gas film is taken account of on the adsorbent surface, which film is excluded from flow so that concentration differences can be equalized through it by diffusion only. As a characteristic feature of the theory, the *S*-curve of the front must be of growing steepness with increasing mole fraction of the adsorbable component in the inert carrier gas. These inferences are in full accordance with experimental results.

LITERATURE

1. E. Wicke: Kolloid Z. **86**, 167, 295 (1939); **90**, 156 (1940).
2. J. N. Wilson: J. Am. Chem. Soc. **62**, 1583 (1940).
3. D. de Vault: J. Am. Chem. Soc. **65**, 532 (1943).
4. O. A. Hougen, W. R. Marshall: Chem. Ing. Progr. **43**, 197 (1947).
5. G. Schay, G. Székely, G. Szigetvári: Acta Chim. Hung. **12**, 309 (1957).
6. P. Fejes, G. Schay: Acta Chim. Hung. **14**, 439 (1958).

VORRÜCKEN UND FORM VON CHROMATOGRAPHISCHEN GASFRONTEN

K. OLÁH und G. SCHAY
(Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

Eingegangen am 25. Mai 1957

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß im Fall der Gaschromatographie bei der Aufstellung der differentiellen Stoffbilanzen die Tatsache nicht außer Acht gelassen werden kann, daß sich die Geschwindigkeit des Gasstromes in der fortschreitenden Gasfront infolge der Adsorption von einer Stelle zur anderen ändern muß. Die Bedingung einer stationären Frontform ist ein linearer Zusammenhang zwischen örtlicher Raumgeschwindigkeit des Gasstromes und der in dem betrachteten Querschnitt momentan adsorbierten Stoffmenge. Die Lösung der differentiellen Materialbilanzen unter dieser Voraussetzung ergibt, daß im stationären Zustand die im freien Raum der Kolonne fortschreitende Gasfront der Front der adsorbierten Phase voranschreitet, daß sich also kein Adsorptionsgleichgewiht in der stationären Front einstellen kann. Die jeweilige Abweichung vom Gleichgewicht ist die Treibkraft für das Fortschreiten der Adsorptionsfront. Die stationäre Frontform wird von der Kinetik der Adsorption bestimmt. Unter Voraussetzung einfacher Langmuir-Kinetik erhält man für die stationäre Front eine symmetrishe S-Form, die einigermaßen verzerrt erscheint, wenn auch mit einer, an der Oberfläche des Adsorbens haftenden Gasschicht gerechnet wird, die an der Strömung nicht teilnimmt und durch welche Konzentrationsunterschiede nur durch Diffusion ausgeglichen werden können. Ein charakteristisches Ergebnis der Theorie besteht darin, daß die S-Kurve der Front um so steiler verlaufen muß, je höher die Konzentration des Adsorptivs im inerten Trägergas ist. Diese Folgerung steht in vollem Einklang mit den Versuchsergebnissen.

ПРОДВИЖЕНИЕ И ФОРМА ФРОНТОВ ПРИ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

К. ОЛАХ и Г. ШАИ
(Институт физической химии Технического Университета, г. Будапешт.)

Поступило 25 мая 1957 г.

Резюме

Авторы показали, что в случае газовой хроматографии, при построении дифференциальных балансов веществ, нельзя упустить из виду обстоятельство, что скорость газового потока в продвигающемся фронте должна постоянно изменяться вследствие адсорпции. Условие стационарной формы фронта заключается в том, что между объемной скоростью газового потока и количеством вещества, моментально адсорбирующегося в данном сечении, должна существовать линейная зависимость. Решение дифференциальных балансов веществ с указанным условием показывает, что в стационарном состоянии газовый фронт, продвигающийся в свободном протранстве колонны, опережает фронт адсорбированной фазы, и таким образом даже в стационарном фронте не устанавливается адсорпционное равновесие. Всегдашнее отклонение от равновесия является движущей силой продвижения адсорпционного фронта. Станционарную форму фронта определяет кинетика адсорпции. При предположении простой кинетики Лянгмуира для стационарного фронта получается симметрическая S-образная форма, которая однако несколько искажается, если учесть и прилепавший к поверхности адсорбента слой газа, который не участвует в потоке и через который могут выравниваться концентрационные разницы только путем диффузии. Одной из характерных черт результатов авторов является то обстоятельство, что согласно теоретическим рассуждениям S-образная кривая фронта должна быть тем более крутой, чем выше концентрация поглощающегося газа в инертном газе-носителе. Это заключение находится в полном согласии с экспериментальными данными авторов.

Károly Oláh
Prof. Dr. Géza Schay
Budapest XI. Stoczek u. 2.

STRUKTUR UND SYNTHESE DES ISOCARTHAMIDINS*

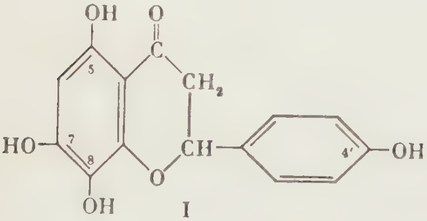
† G. Zemplén, L. Farkas und R. Rakusa

(Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, Budapest)

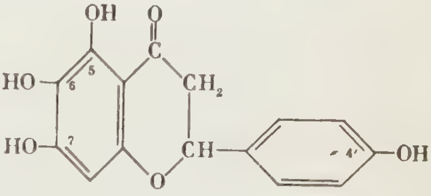
Eingegangen am 18. Juni 1957

Carthamin und Isocarthamin sind die roten Farbstoffe des chinesischen Safflors *(Carthamus tinctorius* L.) ; in Indien und China werden sie als Farbstoffe verwendet, obwohl sie modernen synthetischen Farbstoffen nicht gleichkommen. In Japan sind sie infolge ihrer verschiedenen Heilwirkungen beliebt.

Malin [1] untersuchte im vorigen Jahrhundert als erster diese Farbstoffe des chinesischen Safflors. Ihm folgten später Preiser [2], Schlieper [3], Radcliffe [4] und Kametaha [5] ; Kametaha und Perkin [6] stellten zuerst die Substanzen in reiner Form her. Ihre Strukturen wurden von Kuroda [7] ermittelt. Carthamin und Isocarthamin kommen in der Natur als Glucoside vor. Der Zuckeranteil der Glucoside besteht aus je einem Mol Glucose ; die Aglycone sind 5,7,8,4′-Tetra-oxy-flavanon **(I)**, bzw. 5,6,7,4′-Tetra-oxy-flavanon **(II) :**



I

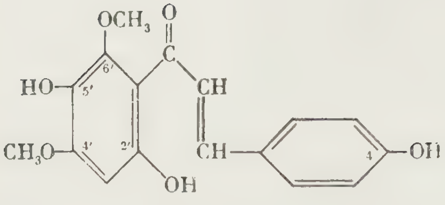


II

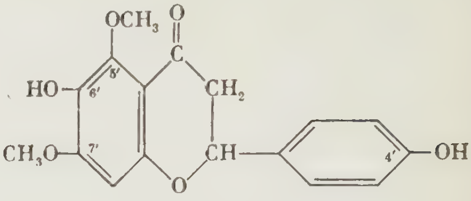
Zur Darstellung des Isocarthamidins kondensierten wir 2,5-Dioxy-4,6-dimethoxyacetophenon [8] mit p-Oxybenzaldehyd in alkoholischer Kalilauge und erhielten 2′,5′,4-Trioxy-4′,6′-dimethoxychalkon **(III)** bzw. 4′,6-Dioxy-5,7-dimethoxy-flavanon **(IV)**, je nachdem, ob wir das Reaktionsgemisch genau neutralisierten, oder auf pH 2 einstellten.

---

* Der experimentelle Teil dieser Arbeit wurde in den Jahren 1943/44 ausgeführt, außerhalb der Verfasser stehende Ereignisse verzögerten jedoch die Publikation.

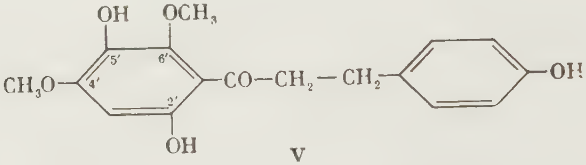


III



IV

Die Hydrierung des Chalkons in Gegenwart von Palladium-Kohle-Katalysator führte zu einer Verbindung vom Oxy-Floretin-Typ, dessen Struktur wir auf Grund der Analysendaten folgendermaßen formulierten :



V

Aus dem Dimethyl-isocarthamidin **(IV)** konnten wir durch Entmethylierung leicht das Isocarthamidin **(II)** erhalten. Analysendaten und Schmelzpunkt der Substanz zeigen gute Übereinstimmung mit den Angaben KURODA's [7] und mit jenen von NARASIMNACHARI und Mitarbeiter [9].

Das Isocarthamidin haben im Jahre 1950 auch NARASIMNACHARI und Mitarbeiter synthetisch hergestellt [9]. Sie oxydierten 2′-Oxy-4′,6′,4′-trimethoxychalkon mit Kaliumpersulfat und behaupteten, das 2′,5′-Dioxy-4′,6′4-trimethoxychalkon erhalten zu haben. Partielle Methylierung dieser Verbindung und Kochen mit Schwefelsäure führte zu 4′,5,6,7-Tetramethoxyflavanon. Die Entmethylierung führten sie in Benzol mit wasserfreiem $AlCl_3$ aus und erhielten 4′,5,6,7-Tetraoxyflavanon. Schmelzpunkt und Eigenschaften stimmten nach Verfassern ebenfalls mit jenen des natürlichen Isocarthamidins überein.

Wir danken Frl. ILONA BATTA und Frau K. MEDZIHDRADZKY für die Durchführung der Analysen.

Beschreibung der Versuche

2′,5′,4-Trioxy-4′,6′-dimethoxychalkon (III)

Es wurden 1,5 g 2,5-Dioxy-4,6-dimethoxyacetophenon mit 6 ml Alkohol verrührt, dann zuerst langsam die Lösung von 30 g KOH in 21 ml Wasser und schließlich 0,9 g Benzaldehyd zugegeben. Nach dreitägigem Schütteln wurde unter Kühlung mit 10%iger HCl neutralisiert. 1,5 g dunkelrote kristallisierte Substanz schied aus. Sie wurde aus 15 ml Wasser rasch umkristallisiert. Ausbeute : 0,9 g, Schmp. 191°.

$C_{17}H_{16}O_6$ (316,3). Ber. $(OCH_3)_2$ (19,6). Gef. $(OCH_3)_3$ 19,1%.

5,7-Dimethyl-isocarthamidin, 6,4′-Dioxy-5,7-Dimethoxyflavanon (IV)

1 g 2,5-Dioxy-4,6-Dimethoxyacetophenon wurde mit 0,6 g p-Oxybenzaldehyd kondensiert und das pH der Lösung mit 10%iger HCl auf 2 eingestellt. Das ausgeschiedene Produkt wurde zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 0,7 g ockergelbe kristallisierte Substanz. Schmp. 198°.

$C_{17}H_{16}O_6$ (316,3). Ber. $(OCH_3)_2$ 19,6. Gef. $(OCH_3)_2$ 19,3%.

Isocarthamidin, 5,6,7,4′-Tetraoxy-flavanon (II)

0,4 g 5,7-Dimethyl-isocarthamidin wurden in 10 ml Benzol gelöst und 1,5 g wasserfreies $AlCl_3$ zugegeben. Nach zweistündigem Kochen wurde die benzolische Lösung auf salzsaures Eis gegossen. Die ausgeschiedene 0,2 g amorphe Substanz wurde aus wenig verdünntem Methanol umkristallisiert und bei 100° im Vakuum getrocknet (gelbe prismatische Kristalle vom Schmelzpunkt 239—240°). Die Verbindung enthält keine Methoxy-Gruppe. Mit $FeCl_3$ gibt sie rotbraune Färbung.

$C_{15}H_{12}O_6$ (288,3). Ber. C 62,5 ; H 4,19. Gef. C 61,2 ; H 3,9%.

2′,5′-Dioxy-4′,6′-dimethoxyphenyl-4-oxy-phenyläthylketon (V)

0,2 g Chalkon wurden in 10 ml Alkohol in Gegenwart von Palladium-Kohle hydriert. H_2-Verbrauch 18,4 ml (berechnet 14,2 ml). Die ursprünglich fast rote Lösung wurde nahezu farblos. Nach Abdampfen des Alkohols wurde der Rückstand zweimal aus Wasser umkristallisiert. Man erhielt eine, bei 158° scharf schmelzende Substanz.

$C_{17}H_{18}O_6$ (318,3). Ber. $(OCH_3)_2$ 19,5. Gef. $(OCH_3)_2$ 18,9%.

6, 4′-Diacetyl-5,7-dimethylisocarthamidin. 6,4-Diacetoxy-5,7-dimethoxyflavanon

Es wurden 0,7 g 5,7-Dimethyl-isocarthamidin (Schmp. 195°) mit 0,7 g wasserfreiem Natriumacetat und 3,5 ml Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, die ausgeschiedene Substanz filtriert und aus 9 ml Methanol umkristallisiert. Ausbeute 0,6 g Schmp. 137°.

$Cl_{21}H_{20}O_8$ (400,4). Ber. $(CH_3CO)_2$ 21,6. Gef. $(CH_3CO)_2$ 22,04%.

ZUSAMMENFASSUNG

Verfasser kondensierten 2,5-Dioxy-4,6-dimethoxy-acetophenon in alkalischem Medium mit p-Oxybenzaldehyd und erhielten 4,6-Dioxy-5,7-Dimethoxyflavanon. Aus dieser Verbindung stellten sie durch Entmethylierung den einen Farbstoff des chinesischen Safflors *(Carthamus tinctorius* L.), das Isocarthamidin her. Ihre Synthese erwies eindeutig die von anderen Autoren angenommene Struktur auf.

LITERATUR

1. Malin : Ann. **36**, 117 (1840).
2. Preiser : J. pr. Chem. **32**, 142 (1844).
3. Schlieper : Ann. **58**, 357 (1846).
4. L. G. Radcliffe : J. Soc. Dyers and Col. **13**, 159 (1897).
5. V. T. Kametaha : J. Chem. Soc. Tokyo **27**, 1202 (1906).
6. T. Kametaha und A. G. Perkin : J. Chem. Soc. London, **97**, 1415 (1910) ; C. **1910**, II. 805.
7. C. Kuroda : J. Chem. Soc. **752** (1930).
8. N. Mauthner : Magyar Kém. Foly. **42**, 178 (1936).
9. N. Narasimhachari, V. D. Nageswara Sastri und T. R. Seshadri : C. A. **44**, 3491c (1950).

STRUCTURE AND NEW SYNTHESIS OF ISOCARTHAMIDINE

†G. ZEMPLÉN, L. FARKAS and R. RAKUSA
(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Budapest)

Received June 18, 1957

Summary

Condensation of 2,5-dioxy-4,6-dimethoxy-acetophenone with p-oxy-benzaldehyde in an alkaline medium afforded 4',6-dioxy-5,7-dimethoxy-flavanone. Isocarthamidine, one of the pigments of wild saffron *(Carthamus tinctorius* L.) was synthesized from this flavanone by demethylation. This way of synthesis unambiguously confirmed the structure of isocarthamidine presumed by earlier authors.

СТРОЕНИЕ И СИНТЕЗ ИЗОКАРТАМИДИНА

Г. ЗЕМПЛЕН, Л. ФАРКАШ и Р. РАКУША
(Институт органической химии Технического Университета, г. Будапешт)

Поступило 18 июня 1957 г.

Резюме

Конденсируя в щелочной среде 2,5-диокси-4,6-диметокси-ацетофенон с п-окси-бензальдегидом, авторы получили 4',6-диокси-5,7-диметокси-флаванон. Из этого флаванона путем деметилирования можно было получить изокартамидин, один из пигментов дикого шафрана *(Carthamus tinctorius* L.*)*. Этот синтез однозначно подтвердил предполагаемое другими авторами строение изокартамидина.

Loránd Farkas Budapest XI., Gellért tér 4.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1957. XII. 11. — Terjedelem: 20,50 (A/5) ív, 74 ábra

44248/58 — Akadémiai Nyomda, V., Gerlóczy u. 2. — Felelős vezető: Bernát György

INDEX

Acta Chim. Hung.
Tom. 14. fasc. 3—4.

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE. POLAROGRAPHIE. CHROMATOGRAPHIE
INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY, POLAROGRAPHY. CHROMATOGRAPHY

Gy. Almássy, I. Dezső and T. Széll: Use of Oxy-nitro-chalcones in Microanalysis. Quick Direct Detection of Alkali Earth Metals; Detection of Ca(II) in the Presence of Sr(II) and Ba(II) 241

Gy. Almássy and I. Dezső: Separation of Copper from Other Metals by Paper Chromatography 249

L. J. Csányi: Über die Reaktion der Molybdat-Ionen und des Wasserstoffperoxyds, III. Bemerkungen zur Existenz der Tetraperoxydimolybdat-Ionen 269

L. J. Csányi: The Oxidation Potential of the Peroxyacids of Sulphur 275

P. Kiss and T. Széll: Detection of Certain Steroids by Paper Chromatography on Lipophilic Paper 295

E. Schwimmer: Eine neue Methode zum mikrochemischen Nachweis des Fe^{3+}-Ions (Kurze Mitteilung) 311

P. Benedek, L. Szepesy and I. Szépe: Continuous Gas Chromatography, IV. Calculation of a Continuous Chromatographic Column for the Separation of Binary Mixtures 339

P. Benedek, L. Szepesy and I. Szépe: Continuous Gas Chromatography, V. Calculation of a Three-product Gas Chromatographic Column 353

P. Benedek, L. Szepesy and I. Szépe: Continuous Gas Chromatography, VI. Calculation of a Two-products Gas Chromatographic Column for Multicomponent Gaseous Feed 359

PHYSIKALISCHE CHEMIE. KATALYSE
PHYSICAL CHEMISTRY. CATALYSIS

T. Kelen: Termaufspaltung in elektrostatischen Komplexen 255

M. Bán: Die Deutung der Lichtabsorption organischer Verbindungen auf Grund des Elektronengasmodells. Die Berechnung der Absorptionsbanden des Stilbens 299

I. Halász and G. Schay: On the Problem of the Coincidence of Adsorption Isotherms in Absolute Representation 315

Z. Csűrös and J. Petró: Investigations on Catalysts, XVII. Autoxidation of Ascorbic Acid as a Function of Temperature and Initial pH Values 381

Gy. Varsányi: Analytical Use of the Ultraviolet Absorption Spectra of Saturated Vapour Mixtures 397

F. Nagy und G. Schay: Auflösungsgeschwindigkeit von Äthylen in verschiedenen wässerigen Suspensionen 421

P. Fejes and G. Schay: Adsorption and Desorption of Nitrogen on Charcoal 439

K. Oláh and G. Schay: Progress and Shape of Chromatographic Gas Fronts 453

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

D. Beke und Cs. Szántay: Synthese der Analoga des Salsolins 325

Á. Gerecs und M. Windholz: Synthesen aus Tetrahydrofurfurylalkohol, I. 333

R. Bognár und M. Rákosi: Flavonoide, III. Eine Grundverbindung der »Leukoanthocyanidine«. Über die Darstellung und Struktur eines Flavan-3,4-diol-Racemats 369

R. Bognár and L. Somogyi: Oxidation of Sugar Alcohols by Chlorine, IV. Isolation of D-Mannose and D-Fructose from the Oxidation Mixture of D-Mannitol 407

Á. Gerecs und M. Windholz: Synthesen aus Tetrahydrofurfurylalkohol, II. 417

†G. Zemplén, L. Farkas und R. Rakusa: Struktur und Synthese des Isocarthamidins 471

СОДЕРЖАНИЕ

Acta Chim. Hung. Tomus 14. fasc. 3—4.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЯРОГРАФИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

Дь. Альмашши, И. Дежё и *Т. Селль:* Применение окси-нитро-халконов в микроаналитике. Быстрый, непосредственный метод обнаружения щёлочноземельных металлов ; обнаружение Ca(II) при совместом присутствии Sr(II) и Ba(II) 241

Дь. Альмашши и *И. Дежё:* Отделение меди от прочих металлов методом хроматографии на бумаге 249

Л. Й. Чаньи: О реакции ионов молибдената и перекиси водорода, III. Замечания к существованию ионов тетраперокси-димолибдената 269

Л. Й. Чаньи: Окислтельный потенциал пероксикислот серы 275

П. Кишш и *Т. Селль:* Открытие нескольких стероидов бумажной хроматографией на липофильной бумаге 295

Э. Швиммер: Новый метод для микрохимического обнаружения Fe^{3+}-ионов (краткое сообщение) 311

П. Бенедек, Л. Сепеши и *И. Сепе:* Газовая хроматография непрерывного действия, IV. Расчет хроматографирующей колонны постоянного действия для разделения двухкомпонентной смеси 339

П. Бенедек, Л. Сепеши и *И. Сепе:* Газовая хроматография непрерывного действия, V. Расчет газовой хроматографирующей колонны, дающей три продукта .. 353

П. Бенедек, Л. Сепеши и *И. Сепе:* Газовая хроматография непрерывного действия, VI. Расчет газовой хроматографирующей колонны, дающей два продукта, в случае подачи многокомпонентной газовой смеси 359

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Т. Келен: Расщепление термов в электростатических комплексах 255

М. Бан: Трактовка светопоглощения органических соединений на осоновании электрогазовой модели. Расчет полос спектра поглощения стилбена 299

И. Халас и *Г. Шай:* Вопрос общего хода абсолютных изотерм 315

З. Чюрёш и *Й. Петро:* Исследования с катализаторами, XVII. Самоокисление аскорбиновой кислоты в зависимости от температуры и исходной величины pH 381

Дь.Варшани: Использование ультрафиолетовых спектров поглощения насыщенных паровых смесей в аналитике 397

Ф. Надь и *Г. Шай:* Скорость растворения этилена в водных суспенсиях различных веществ 421

П. Фейеш и *Г. Шай:* Адсорпция и десорпция азота на активном угле 439

К. Олах и *Г. Шай:* Продвижение и форма фронтов при газовой хроматорграфии 453

Д. Беке и *Ч. Сантаи:* Синтез аналогов сальсолина 325

А. Гереч и *М. Виндхольц:* Синтезы из тетрагидрофурфурилного спирта, I. 333

Р. Богнар и *М. Ракоши:* Флавоноиды, III. Одно из основных соединений «лейкоантоцианидинов». Получение и строение одного рацемата флаван-3,4-диола 369

Р. Богнар и *Л. Шомодьи:* Окисление сахарных спиртов хлором, IV. Изолирование D-маннозы и D-фруктозы из окиситeльной смеси D-маннита 407

А. Гереч и *М. Виндхольц:* Синтезы из тетрагидрофурфурилного спирта, II. 417

†Г. Земплен, Л. Фаркаш и *Р. Ракуша:* Строение и синтез изокартамидина 471

DATE DUE

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.